

***Präparation von Kompositmembranen mit schaltbaren
Blockpolymeren als selektive Schicht***

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

von

Dipl.-Chem. Marcel Gawenda

geboren am 02.11.1974

in Bottrop

Der Fortschritt geschieht heute so schnell, daß, während jemand eine Sache für gänzlich undurchführbar erklärt, er von einem anderen unterbrochen wird, der sie schon realisiert hat.

- Albert Einstein (1879-1955) -

Tag der mündlichen Prüfung: 04.02.2010

Vorsitzender: Prof. Dr. S. Rumann

Referent: Prof. Dr. M. Ulbricht

Korreferent: Prof. Dr. C. Mayer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2005 bis Dezember 2008 am Lehrstuhl für Technische Chemie 2 der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht angefertigt.

„Hiermit bestätige ich, die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.“

Marcel Gawenda

Ich danke:

Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht

für die Bereitstellung des Themas, die gewährte Freiheit bei der Durchführung, seine wertvollen Anregungen und seine stete Diskussionsbereitschaft,

Herrn Prof. Dr. C. Mayer

für die Übernahme des Korreferats,

allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere Frau Eva Berndt, Frau Polina Peeva und Frau Nordmann-Silberg, für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre. Herrn Dr. Martin Lange, Herrn Dr. Wolfgang Laarz und Herrn Dr. Steffen Franzka für die vielen hilfreichen Diskussionen und Anregungen,

der Volkswagen Stiftung, die durch ihre finanzielle Unterstützung diese Arbeit ermöglichte,

Herrn Dr. Martin Lange für die Hilfestellung bei der Korrektur des Textes,

Herrn Dipl.- Chem. Felix Schacher, Frau Dipl.- Chem. Alexandra Sperschneider und Frau Dr. Cathrin Corten für die Synthese der Polymere und die gute Zusammenarbeit,

meiner Tochter Laura-Elisa und meiner Frau Irina, für den Rückhalt und die Unterstützung während der gesamten Zeit sowie für das Verständnis und die Rücksicht während des Zusammenschreibens.

Meiner Familie in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	2
2.1	Polymere	2
2.1.1	Polymersynthese durch radikalische Kettenpolymerisationen	2
2.1.2	Polymersynthese durch ionische Polymerisationen	5
2.1.3	Blockpolymere	6
2.1.4	Hydrogele	17
2.1.5	Polyelektrolyte	17
2.1.6	Stimuliresponsive Polymere	19
2.1.7	Vernetzen von Polymerfilmen mittels UV-Bestrahlung	22
2.2	Membranen	24
2.2.1	Allgemeine Trennverfahren mit Membranen	24
2.2.2	Membranherstellung aus Polymeren	25
3	Gegenstand dieser Arbeit und Zielsetzung	39
3.1	Zielsetzung und durchzuführende Aufgabe	39
3.2	Verwendete Polymere	40
3.2.1	Triblockterpolymer	40
3.2.2	Blockcopolymer	41
4	Experimente	43
4.1	Lichtmikroskopie	43
4.2	Rasterelektronenmikroskopie	44
4.3	Permporometrie	45
4.4	Diffusionsmessung	48
4.4.1	Allgemeines Prinzip	48
4.4.2	Allgemeine Vorgehensweise bei der Diffusionsmessung	49
4.4.3	Spektroskopische Bestimmung FITC-markierter Dextrane	50
4.4.4	Diffusion eines Dextrangemisches und Detektion mittels GPC	51
4.4.5	Diffusion von radioaktiv markiertem Protein in einer Diffusionszelle	52
4.4.6	Tropfen auf der Membran	54
4.5	Vorversuche mit BVT Polymerfilmen	55
4.6	Vorversuche mit Hydrogelfilmen	56
4.7	IR Untersuchung des BVT Polymer	57
4.8	Herstellung dünner Polymerfilme	57
4.9	Ellipsometriemessungen	59
4.10	Kontaktwinkelmessung	61
4.11	Atomic-Force-Microscopy AFM Aufnahmen	63
4.12	Herstellen von Kompositmembranen mit BVT Filmen als Trennschicht	64
4.13	Herstellen von Kompositmembranen mit Hydrogel Filmen als Trennschicht	67
5	Ergebnisse	70
5.1	Charakterisierung der Ausgangsmembran	70

Inhalt

5.1.1	Oberflächencharakterisierung im Lichtmikroskop.....	70
5.1.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Ausgangsmembran.....	71
5.1.3	Verteilung der Porendurchmesser über Permporometrie	74
5.1.4	Diffusionsmessungen	76
5.2	Herstellung und Charakterisierung von Kompositmembranen	85
5.2.1	Charakterisierungsmethoden BVT	85
5.2.2	Charakterisierungsmethoden Hydrogel.....	98
6	Diskussion	108
6.1	Betrachtung der Ausgangsmembranen.....	108
6.1.1	Diffusionsmessungen der Ausgangsmembran	109
6.2	BVT Polymerfilme und Kompositmembranen	113
6.2.1	BVT Polymerfilme	113
6.2.2	BVT Polymerfilme als Trennschicht von Kompositmembranen.....	114
6.3	Hydrogelfilme und Kompositmembranen.....	117
6.3.1	Hydrogelfilme	117
6.3.2	Hydrogelkompositmembranen	118
7	Gesamtzusammenfassung	122
8	Literaturverzeichnis.....	125

1 Einleitung

Die Entwicklung neuer Membranen stellt die Wissenschaft vor immer neue Herausforderungen. Das Forschungsfeld ist sehr facettenreich und es ist auch nicht verwunderlich, dass die Nanotechnologie wesentlicher Bestandteil vieler dieser Facetten ist. Die größenselektive Trennung von Molekülen im Nanometerbereich, die schon in natürlichen Membransystemen zu finden ist, lässt sich bei künstlichen Systemen bis dato nur schwer verwirklichen. Eine wirklich steile Rückhaltekurve, aus der hervorgeht, dass Moleküle mit einer Größe bis 3 nm eine Membran ungehindert passieren können, während Moleküle größer als 10 nm komplett zurückgehalten werden, ist mit heutigen Systemen kaum zu erreichen. Membranen, die eine solche Trennung ermöglichen, besitzen entsprechende Membranporen, deren Durchmesser ebenfalls im Bereich weniger Nanometer liegen. Weiterhin sind diese Membranen bis zu einigen 100 Mikrometern dick und akzeptable transmembrane Flüsse lassen sich nur durch hohe Drücke erreichen. So genannte asymmetrische Membranen besitzen eine mikroporöse Struktur auf einer Membranseite, während die andere Membranseite aus einer geschlossenen Struktur besteht, bzw. Poren im Nanometermaßstab besitzt. Die Dicke der geschlossenen Struktur und der Durchmesser der Poren dieser Struktur bestimmen die Trenneigenschaften der Membran. Je dünner dieser Trennfilm ist, umso größer können die transmembranen Flüsse sein. Durch die Reduzierung der Membrandicke unter Beibehalten der Selektivität und gleichzeitiger Erhöhung des transmembranen Flusses kommt man den natürlichen Verhältnissen näher. Dieser Weg wurde auch in dieser Arbeit verfolgt.

Ebenso bedeutend, wie die Trenneigenschaften der Membranen, ist die Frage nach den Rahmenbedingungen an das Medium, in dem die Membran die Trennleistung zeigen soll. Die überwiegende Mehrheit bestehender Membransysteme arbeitet mit wässrigen Medien. Genaue Kenntnisse über das Verhalten der Membran gegenüber verschiedenen pH-Werten und Temperaturen dieser Medien sind Ausgangsbasis für ein gezieltes Ansteuern von Membraneigenschaften und können die Kontrolle über Permeabilität und Selektivität zulassen. Sogar ein gezieltes Schalten von Membraneigenschaften ist auf diese Weise denkbar.

Eine Kombination dieser bedeutenden Membraneigenschaften sollte in diesem Projekt durch eine gezielte Wahl von Polymeren erreicht werden. Diese sollten als nur wenige hundert Nanometer dicker Film mit einer Stützmembran verbunden werden und dort als Trennschicht fungieren. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Polymeren handelte es sich um zwei Triblockterpolymere, die von F. Schacher am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II an der Universität Bayreuth synthetisiert wurden, und um ein Blockcopolymer, das von C. Corten an der Technischen Universität Dresden in der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften „Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie, MTC1“ synthetisiert wurde. Die Polymere konnten als Film auf kommerzielle Polyethylenterephthalatmembranen übertragen werden. Die Kompositmembranen, wie auch die Ausgangsmembranen, wurden untersucht und ihre Trenneigenschaften analysiert.

2 Grundlagen

2.1 Polymere

2.1.1 Polymersynthese durch radikalische Kettenpolymerisationen

2.1.1.1 Einleitung Kettenwachstumsreaktionen

Neben den Stufenwachstumsreaktionen stellen Kettenwachstumsreaktionen die wohl wichtigste Art von Polymerisationen dar. Hierzu zählen radikalische, kationische und anionische Polymerisationen.

2.1.1.2 Radikalkettenpolymerisation -Allgemeines

Radikalische Kettenpolymerisationen verlaufen wie alle Kettenreaktionen in den drei Schritten: Start, Wachstum und Abbruch. Es findet eine Addition von Monomeren an die wachsende Polymerkette statt [1]. Diese Monomere besitzen die allgemeine Formel

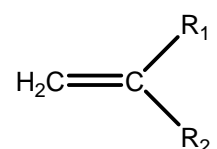


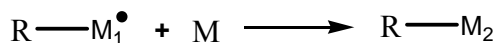
Abbildung 2-1: Allgemeine Formel von Monomeren für Radikalkettenpolymerisationen.

Mechanismus der radikalischen Kettenpolymerisation

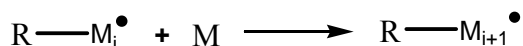
Schema 1: Startreaktion



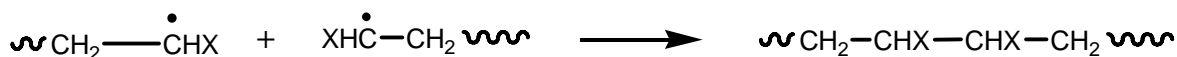
Schema 2: Wachstumsreaktion –Addition eines Radikals an ein Monomer



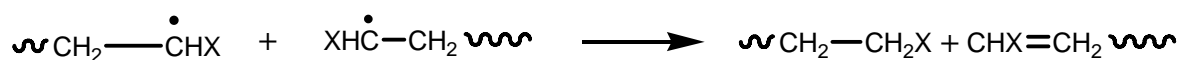
Schema 3: Wachstumsreaktion allgemein



Schema 4: Abbruchreaktion Rekombination unter Erhöhung des Molekulargewichts



Schema 5: Abbruchreaktion durch Disproportionierung unter Beibehalten des Molekulargewichts



2.1.1.3 Lebende radikalische Polymerisation

Bei dieser speziellen Variante der radikalischen Polymerisation wird die Kettenabbruch-Reaktion aufgrund des Reaktionsmediums, oder der Umgebung der wachsenden Kettenenden, sehr verlangsamt oder völlig unterbunden. Beispiele hierfür sind Fällungspolymerisationen, Templatpolymerisationen oder Polymerisationen in Einschlussverbindungen. Radikalische Polymerisationen, in deren Verlauf zwar ein Verlust der wachsenden Kettenenden durch Abbruchreaktionen erfolgt, diese primäre Abbruchreaktionen aber unter verschärften Reaktionsbedingungen rückgängig zu machen sind, stellen eine weitere Möglichkeit dar, radikalische Polymerisationen lebend zu halten. Diese Polymerisationsart wird unter anderem zum Aufbau von Makroinitiatoren verwendet. Durch diese ersten beiden Varianten der radikalischen Polymerisation sind weder Polymere mit enger Molmassenverteilung noch definierter Blockcopolymere aufzubauen. Geeigneter sind hier die Methoden Nitroxid Mediated Radical Polymerization (NMRP), Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) und die Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process-Methode (RAFT) auf die im Folgenden etwas näher eingegangen wird. Der beschriebene Mechanismus verläuft über eine reversible Kettenabbruch-Reaktion.

2.1.1.4 Nitroxid Mediated Radical Polymerisation

Die Verwendung von Nitroxidradikalen als Terminierungsreagenz wurde erstmals von Hawker *et al.* untersucht [2]. Nitroxide oder *N*-Oxyle sind organische Verbindungen, die sich als Abkömmlinge des Stickstoffmonoxids auffassen lassen. Wie Stickstoffmonoxid verfügen diese über ein ungepaartes Elektron, das über die N-O Bindung delokalisiert ist. Nitroxidradikale besitzen eine besondere Stabilität, da die N-O-Bindung nicht zur Dimerisierung neigt. Die Zugänglichkeit zur Forschung mit Nitroxidradikalen wurde in den letzten Jahren durch das käuflich erhältliche 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) begünstigt. Durch TEMPO initiierte Polymerisationen stellen daher die wohl bekannteste Form der NMRP dar. Durch die NMRP können statistische- und Blockcopolymere nicht nur mit Styrol-Derivaten sondern auch mit 1,3-Dienen, wie Isopren, Acrylaten, wie *n*-Butylacrylat und Acrylamiden wie Dimethylmaleinimidethylacrylamid, DMIAAm, kontrolliert hergestellt werden. Hierdurch ist es möglich, das Molekulargewicht zu kontrollieren, wobei als obere Grenze 200.000 g/mol angegeben werden [3].

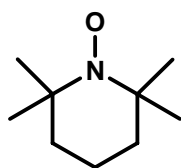


Abbildung 2-2:

2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-N-oxid (TEMPO).

2.1.1.5 Atom Transfer Radical Polymerization ATRP

Verwendet man Übergangsmetallkomplexe zur Vermittlung von radikalischen Polymerisationen, spricht man von der „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP). Hier werden Radikale durch einen reversiblen Redoxprozess generiert, der von einem Übergangsmetallkomplex katalysiert wird. Durch eine schnelle Initiierung und eine schnelle Deaktivierung der aktiven Spezies durch ein Metall im höheren Oxidationszustand ist es durch diesen Prozess möglich, zusätzlich zur Kontrolle von Molekulargewichten und Polydispersitäten, auch die Kettentopologie (sternförmig, verzweigt), die Zusammensetzung (Block-, Gradienten-, statistisches Copolymer) und die Endfunktionalität vieler radikalisch polymerisierbaren Monomeren einzustellen.

In der ATRP werden Multikomponentensysteme zur Reaktion gebracht. Hierzu sind Initiatoren mit einem übertragbaren (Pseudo-) Halogen und Katalysatoren aus einer Übergangsmetall-Spezies und entsprechenden Liganden erforderlich.

Im Initiierungsschritt der Reaktion zeigt der entstehende Übergangsmetallkomplex eine Ein-Elektronen-Oxidation und abstrahiert zur gleichen Zeit ein (Pseudo-) Halogenatom X von einer „schlafenden“ Spezies R-X. Die Addition eines Radikals an das Monomer bewirkt, wie bei der freien radikalischen Polymerisation, das Wachstum der Polymerketten. Die Kupplung von Radikalen oder deren Disproportionierung stellt die Terminierungsreaktion der ATRP dar. Die entstehenden oxidierten Metallkomplexe bilden persistente Radikale, minimieren die Konzentration der wachsenden Spezies und unterdrücken den Terminierungsschritt. Durch den Atom-Transfer ist ein gleichmäßiges Wachsen der Polymerketten möglich.

Als Monomere für die ATRP eignen sich Styrol, (Meth-) Acrylate, (Meth-) Acrylamide und Acrylnitrile, die über Substituenten verfügen, die das Wachstum der Radikalkette stabilisieren können. Polymere, an die die initiiierende Gruppe angebunden ist, stellen Makroinitiatoren dar, die die Synthese von Block- oder Graftcopolymeren ermöglichen.

2.1.1.6 Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process RAFT

Durch die Anwesenheit bestimmter Dithioverbindungen (z. B. Dithioester) während der Polymerisation, die als reversible Kettenübertragungsreagentien agieren, bekommt diese Polymerisationstechnik einen kontrollierten radikalischen ablaufenden Charakter. Diese Methode ist mit einer großen Zahl von Monomeren kompatibel und bietet eine große Vielseitigkeit bei der Herstellung von Polymeren mit vorausbestimmten Molekulargewichten und sehr geringen Polydispersitäten.

Bei der Reaktion wird zu Beginn der Polymerisation die Dithioverbindung durch die Reaktion mit einem wachsenden Kettenradikal in die polymere Thiocarbonylthio-Verbindung umgewandelt. Ein entstandenes Radikal reagiert dann mit einem Monomer und bildet ein neues wachsendes Radikal. Über den gleichen Prozess, bei dem reversibel auf die Addition die Fragmentierung folgt und der S=C(Z)S-Rest zwischen schlafenden und aktiven Ketten übertragen wird, erfolgt die Kettenverlängerung der polymeren Thiocarbonylthioverbindung. Die Ketten des Polymers besitzen eine S=C(Z)S-Gruppe, die es ermöglicht, durch den Zusatz eines zweiten Monomers die Polymerisation fortzuführen. Auf diese Weise können Blockcopo-

lymere gebildet werden. Durch Zugabe eines Monomeren C zu einem vorhandenen AB-Diblock können mit der RAFT-Methode Triblockcopolymere synthetisiert werden.

2.1.2 Polymersynthese durch ionische Polymerisationen

2.1.2.1 Kationische Polymerisation

Auch die kationische Polymerisation erfolgt in drei Schritten. Diese sind: Initiierung, Wachstum und Abbruchreaktion. Sie ist eine ionische Polymerisation, die über sich vielfach wiederholende Anlagerungsschritte von Monomermolekülen, hinreichend hoher Nukleophilie, an ein positiv geladenes, elektrophiles Kettenende verläuft. Die wachsenden Makrokationen können Carbokationen oder Onium-Ionen sein. Mittels kationischer Polymerisation lassen sich drei Gruppen von Monomeren polymerisieren. Hierbei handelt es sich um elektronenreiche Alken-Derivate mit elektronenreichen Substituenten, um heteronukleare Mehrfachbindungen mit Heteroatomen oder Heterogruppierungen bzw. Ringe mit Heteroatomen wie O, S, N oder P. Beispiele für Monomere, die zur kationischen Polymerisation geeignet sind, sind bestimmte Alkene, Vinylether, Vinylarene (Styrol) sowie spezielle heterocyclische Verbindungen wie Ether, Thioether, Ester und Acetale.

Die Initiierung kann durch Brønsted-Säuren erfolgen (Perchlor-, Trifluormethansulfonsäure), Lewis-Säuren (Bortrifluorid, Aluminiumtrifluorid) oder durch Carbenium und Oniumsalze wie $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{Cl}^-$, $\text{R}_3\text{S}^+\text{X}^-$, ArN_2^+X^- .

Der Kettenabbruch erfolgt durch spontane Zersetzung des Carbeniumions.

Eine lebende kationische Polymerisation ist ebenfalls möglich. Durch Iod / Iod-Wasserstoff initiierte Polymerisationen von Vinylethern, wie die Polymerisation von Isobutylvinylether mit Iod-Wasserstoff in Toluol stellen einen solchen Fall dar. Durch Zugabe des elektrophilen Iods (I_2) wird Iod-Wasserstoff (HI) in H^+ – umgewandelt, welches die lebende Polymerisation auslöst. Voraussetzung für die lebende kationische Polymerisation ist die nukleophile Stabilisierung des instabilen Carbeniumions. Durch geschickte Wahl des Monomer-Initiator-Lösemittel Systems können hoch-isotaktische oder hoch-syndiotaktische Polymere erhalten werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Wasserspuren und Verunreinigungen und somit die Notwendigkeit des Einsatzes von Vakuum und Inertgas sowie tiefe Temperaturen zum Erhalt hoher Molmassen begrenzt jedoch die technischen Anwendungen der Reaktion, trotz der guten Steuerbarkeit der Reaktivität über das Lösemittel und der guten Stereoregularität der Produkte.

2.1.2.2 Anionische Polymerisationen

Anionische Polymerisationen werden durch Basen und Lewis-Basen initiiert.

Beispiele sind Alkalialkyle und -aryle (Fluorenyllithium, Benzylolithium, Butyllithium), Alkaliamide (Natrium- und Kaliumamid), Alkalialkoxide (Natriummethylat) und Grignard-Verbindungen (Ethylmagnesiumbromid).

Geeignete Monomere sind insbesondere Vinylverbindungen, die elektronenziehende Gruppen enthalten. Sie stabilisieren das bei der Addition der Base entstehende Carbanion.

Grundlagen

Die Initiierung erfolgt durch Addition einer Base an die C=C Bindung. Das Kettenwachstum erfolgt durch Monomerinsertierung in die Bindung zwischen Carbanion und Metallanion am jeweiligen Kettenende. Über anionische Polymerisationen hergestellte Polymere mit resonanzstabilisierter anionischer Endgruppe bleiben auch nach Verbrauch der Monomeren reaktiv und bieten somit die Möglichkeit einer lebenden anionischen Polymerisation. In der Abbruchreaktion erfolgt ein Protonentransfer von den Lösemitteln auf die wachsende Kette. Es kommen auch spezielle Abbruchreagenzien zum Einsatz. Diese ermöglichen es, definierte Kettenenden mit reaktiven Endgruppen zu erzeugen, das Polymer also zu funktionalisieren. Beispielsweise kann durch den Abbruch mit Kohlendioxid eine Carbonyl-Endgruppe in das Polymer eingefügt werden. Verwendet man dagegen Ethylenoxid, so wird eine Alkohol-Endgruppe eingefügt. Wie die kationische, so erlaubt auch die anionische Polymerisation, Polymere mit sehr enger Molmassenverteilung zu synthetisieren.

2.1.3 Blockpolymere

2.1.3.1 Allgemeines zum Thema Blockpolymere

Von Blockpolymeren spricht man, wenn ein Polymer aus mehr als einem Typ von Monomerbausteinen aufgebaut ist und diese Monomere in Blöcken von Homosequenzen angeordnet sind. Man spricht je nach Zahl der Monomertypen von Bi-, Ter-, Quarterpolymeren usw.



Abbildung 2-3: Blockpolymer; Poly(A-block-B).

Beispiel für ein Blockpolymer ist z.B. Pluronic, das aus Ethylenoxid und Propylenoxid aufgebaut ist.

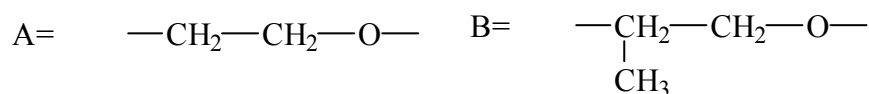


Abbildung 2-4: Sequenzen des ABA Triblockpolymers Pluronic.

Pfropfpolymere bestehen aus Ketten eines Homopolymers, mit aufgepfropften Seitenästen.

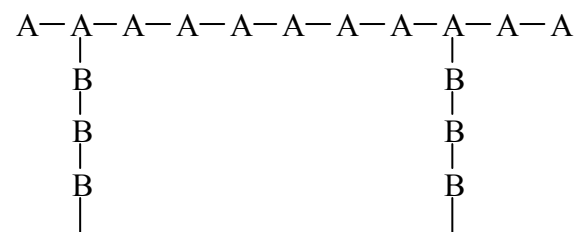


Abbildung 2-5: Pfropfpolymer aus Homopolymerkette mit homopolymeren Seitenästen.

Blockcopolymere und Pfropfcopolymere unterscheiden sich von Blockpolymeren und Pfropfpolymeren dadurch, dass mindestens ein ketten- oder seitenständiger Block nicht aus Blöcken von Homosequenzen besteht, sondern aus alternierenden oder statistischen Copolymeren [4].

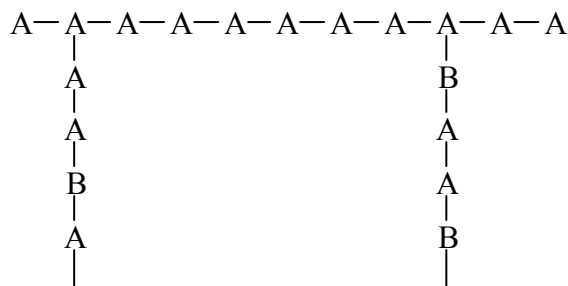


Abbildung 2-6: Pfropfcopolymer aus Homopolymerkette mit Ästen aus statistischen Copolymeren.

Während bei statistischen Copolymeren signifikante Eigenschaften der reinen Monomerketten verloren gehen, können diese bei Blockpolymeren, je nach Länge der Polymerketten, erhalten bleiben. Die Herstellung von Diblockcopolymeren und Triblockterpolymeren kann über lebende anionische oder kationische Polymerisation oder kontrollierte radikalische Polymerisation erfolgen. Man unterscheidet Blockpolymerisation, Blockcopolymerisation und Blockkopplungen. Bei der Blockcopolymerisation werden die Monomere gemeinsam zugegeben, aber nacheinander polymerisiert. Im Gegensatz hierzu erfolgt bei der Blockpolymerisation die Synthese mehrstufig. Die Monomere werden nacheinander zugegeben und jede Stufe so lange geführt, bis das entsprechende Monomer aufgebraucht ist. Erst danach wird das nächste Monomer zugegeben. Somit wird ein A-Block aufgebaut, dann ein B-Block und schließlich wieder ein A-Block bzw. ein C-Block.

Bei Blockkopplungen stellt man die Blöcke separat her und koppelt anschließend.

2.1.3.2 Wechselwirkungsparameter

Die Suche nach einem für Polymere geeigneten Lösemittel kann durch Berücksichtigung des dimensionslosen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ erleichtert werden. Dieser beschreibt die thermodynamische Güte des Lösemittels bezogen auf das Polymer in der statistischen Thermodynamik.

Bei der spontanen Lösung eines Polymers im Lösemittel, muss für die freie Enthalpie gelten:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} < 0$$

Formel 2-1

mit

$$\Delta S_{mix} = \text{Mischungsentropie}$$

$$\Delta H_{mix} = \text{Mischungsenthalpie}$$

Bei der Bestimmung von Flory-Huggins-Wechselwirkungsparametern finden Faktoren wie die Anzahl der Lösemittel- und Polymermoleküle, die entsprechenden Volumenbrüche, die Polymerisationsgrade der Polymere und die innere Energie des Systems Berücksichtigung. Letztere wird über Wechselwirkungsenergien von Lösemittel- und Polymermolekülen be-

Grundlagen

stimmt. Man bezieht diese thermodynamischen Berechnungen auf ein zwei- bzw. dreidimensionales Gitter, in dem jedes Molekül ein Kästchen besetzt und von q Nachbarn umgeben ist ($q = 4$ bzw. 6). Als Ergebnis erhält man den Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter bzw. Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter:

$$\chi = -\frac{q}{2kT}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}) \quad \text{Formel 2-2}$$

Hier sind

q = Anzahl der Nachbarmoleküle

k = Boltzmannkonstante

T = Temperatur

ε_{AA} = Wechselwirkungsenergie der Lösemittelmoleküle untereinander

ε_{BB} = Wechselwirkungsenergien der Polymermoleküle untereinander

ε_{AB} = Wechselwirkungsenergien der Lösemittelmoleküle mit den Polymermolekülen

Aus dem Flory-Huggins-Ansatz ergibt sich für die freie Enthalpie:

$$\Delta G_{mix} = RT\phi_A\phi_B\chi - RT\left(\frac{\phi_A}{N}\ln\phi_A + \phi_B\ln\phi_B\right) \quad \text{Formel 2-3}$$

Mit

ϕ_A = Volumenbruch A (Lösemittel oder auch Polymer 1)

ϕ_B = Volumenbruch B Polymer

N = Polymerisationsgrad des Polymers

Wäre der Flory-Huggins Parameter χ rein enthalpisch, so würde gelten:

$$\chi \propto 1/T$$

Jedoch ändert sich die Entropie jenseits des Ansatzes für die ideale Mischung. Daher ist χ temperaturabhängig. Damit χ temperaturunabhängig wird, ist der folgende Term erforderlich:

$$\chi = \chi_H + \chi_S = \frac{a}{kT} + b \quad \text{Formel 2-4}$$

Mit

χ_H = Enthalpieteil von $\chi = b$

χ_S = Entropieteil von $\chi = a$

Mit der Flory-Huggins-Gleichung lassen sich Phasendiagramme der Mischungen konstruieren. Im Phasengleichgewicht sind die chemischen Potentiale eines Stoffes der im Gleichgewicht stehenden Phasen gleich. Das chemische Potential ist die Ableitung der freien Enthalpie nach der Stoffmenge der jeweiligen Komponente. Durch den Flory-Huggins Ansatz lässt sich auch die Löslichkeit von Polymeren ineinander beschreiben.

Blockpolymere zeigen ein besonderes Phasenverhalten. Sind bei einem AB System beide Komponenten inkompatibel, wird eine makroskopische Phasentrennung durch die Bindung der Blöcke aneinander unterbunden. Es kommt zur Mikrophasenseparation unter Ausbildung von nanostrukturierten Domänen, auf die später noch näher eingegangen wird. Der Zusammenhang der Wechselwirkungsparameter und der Phasendiagramme wird in Abbildung 2-7 ersichtlich.

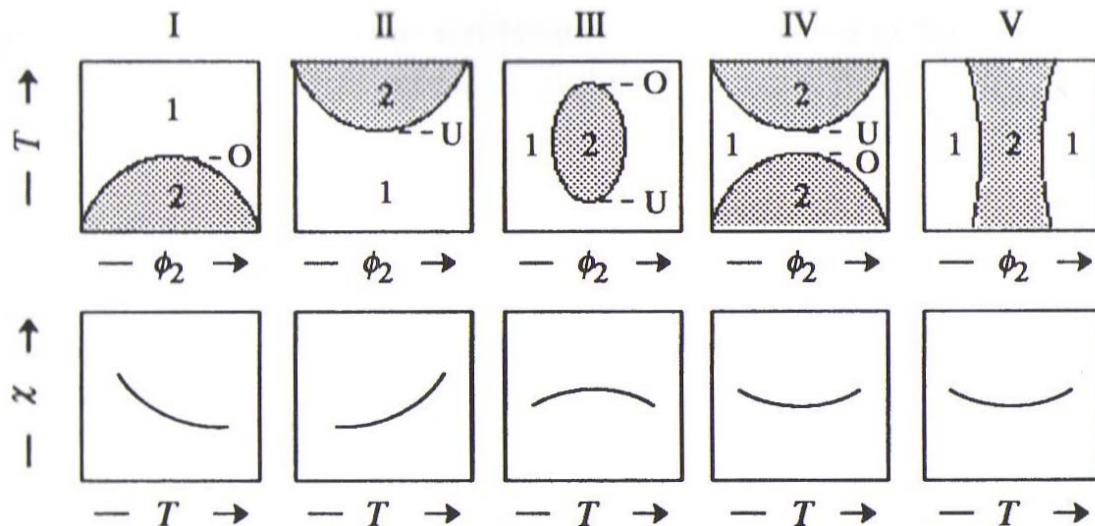


Abbildung 2-7

Obere Reihe: Phasendiagramme verschiedener Polymergemische (Polymerblends) bzw. Polymerlösungen mit einphasigen (1) und zweiphasigen (2) Bereichen sowie oberen (O) und unteren (U) kritischen Lösungstemperaturen. ϕ = Volumenanteil der entsprechenden Komponente. Untere Reihe: Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter [4].

Beispiele:

- I** a) Poly(styrol) + Cyclohexan oder b) Poly(butadien) (deuteriert + nicht deuteriert)
- II** Poly(ethylen) + Hexan bei 5 bar oder Poly(styrol) + Poly(methylether)
- III** Geschlossene Mischungslücke; Poly(oxyethylen) + Wasser oder Poly(methyl-methacrylat) + Poly(carbonat) A
- IV** Poly(styrol) (niedrige Molmasse) + Aceton
- V** Sanduhrdiagramm; Poly(styrol) (hohe Molmasse) + Aceton

Die Flory-Huggins-Parameter können auch mit Hilfe der von Hildebrand und Scatchard eingeführten Löslichkeitsparametern δ von Polymeren ermittelt werden. Hier fließen eine Vielzahl tabellierter Hildebrandscher Löslichkeitsparameter sowie vorliegende Werte für den Dispersions- und Polaritätsterme mit ein [5-8].

Der Zusammenhang von χ und δ ist in Formel 2-5 zu sehen:

$$\chi_{AB} = \left[\frac{(\delta_A - \delta_B)^2}{RT} \right] V_M \quad \text{Formel 2-5}$$

Grundlagen

Hier sind:

δ_A = Hildebrandparameter Lösemittel oder Polymer A

δ_B = Hildebrandparameter Polymer

V_M = Molares Volumen

aus

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

mit

$$\Delta S_{mix} = -R(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \quad \text{Formel 2-6}$$

und

$$\Delta H_{mix} = \chi_{AB} \phi_A \phi_B RT (n_A m_A + n_B m_B) \quad \text{Formel 2-7}$$
$$\left(m_i = P_{n,i} \frac{V_{m,i}(\text{Kettenbaustein})}{V_0} \right)$$

ergibt sich

$$\Delta G_{mix} = RT \phi_A \phi_B \chi - RT \left(\frac{\phi_A}{N} \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B \right) \quad \text{Formel 2-8}$$

Betrachtet man Formel 2-5, so erkennt man, dass, sobald die Hildebrandparameter beider Komponenten etwa gleich sind, χ_{AB} gegen null geht. Dadurch wird auch ΔH_{mix} gegen null gehen und somit der Minuend der Gibbs-Gleichung, die Enthalpieänderung der Mischung, gegen null gehen. Ist die Entropieänderung, der Subtrahend der Gibbs-Gleichung größer als der Minuend, gilt $\Delta G_{mix} < 0$ und somit liegt eine Mischbarkeit der Polymeren vor.

Betrachtet man die Mischungsvorgänge makroskopisch, so wird klar, dass die Temperaturabhängigkeit von ΔG_{mix} einen entscheidenden Einfluss z.B. auf das Schmelzverhalten eines Polymers besitzt. Temperaturerhöhungen können eine zuvor nichtmischbare Polymermischung in den vollständig mischbaren Zustand überführen. Da bei Temperaturerniedrigungen der umgekehrte Fall gilt, kann aus der Temperaturabhängigkeit von ΔG_{mix} eine Phasenübergangstemperatur ermittelt werden. Zur Verdeutlichung der Vorgänge werden Phasendiagramme verwendet, in denen Temperatur oder Druck in Abhängigkeit vom Phasenvolumenverhältnis ϕ dargestellt werden. Hier werden mischbare und nichtmischbare Bereiche der Polymermischungen durch die Binodal- und Spinodalkurven voneinander getrennt. Der metastabile Bereich befindet sich zwischen beiden Kurven.

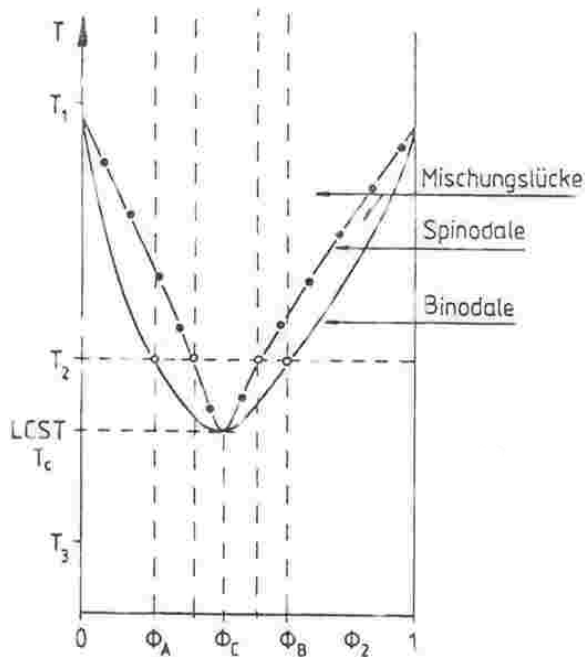


Abbildung 2-8: Phasendiagramm bei der Schmelze (T, ϕ) einer binären Polymermischung [8], [9].

2.1.3.3 Diblockcopolymere

Ein Diblockcopolymer besteht aus zwei verschiedenen Polymerketten, die chemisch miteinander verknüpft sind. Abhängig vom Polymerisationsgrad von Polymer A und Polymer B entstehen unterschiedliche Strukturen. In Abbildung 2-9 sind typische Strukturen eines A-B Diblockcopolymers aufgezeigt. Ist die Polymerkette von A kürzer als die von B, ist folglich auch die Volumenfraktion von A kleiner. In diesem Fall formt Polymer A sphärische Domänen. Ist die Kette von A länger als die von Polymer B, so werden von Polymer A zylindrische Strukturen geformt und sollten beide Ketten etwa die gleiche Länge besitzen, dann sind lamellenartige Strukturen zu erkennen. In einigen Fällen entwickelt sich eine dreidimensionale, gyroidale Struktur. Diese Struktur findet sich im Übergangsbereich von Polymerzusammensetzungen, bei denen Zylinder entstehen und Polymerzusammensetzungen bei denen Lamellen entstehen. Die Größe der Strukturen hängt direkt vom Gesamtmolekulargewicht ab. Bei hohem Gesamtmolekulargewicht erscheinen größere Strukturen als bei niedrigerem. Es lassen sich auf diese Weise, also über das Molekulargewicht und die Polymerzusammensetzung, gezielt bestimmte Strukturen und ihre Größen einstellen. Da die beiden Polymerarten chemisch miteinander verknüpft sind, ist eine Phasentrennung nur auf molekularer Ebene möglich. Man spricht in diesem Fall von Mikrophasenseparation. Das Ergebnis sind Domänen mit Formen im Nanometerbereich. Als dünner Film aufgetragen wirken vermehrt auch Grenzflächeneffekte auf den Polymerfilm. Hier lassen sich über Einstellungen wie Dicke des Polymerfilms, Wahl der Zusammensetzung des Polymerfilms und ggf. durch eine nachträgliche Orientierung der Blockpolymere im Dünnsfilm gezielt Strukturen einstellen. Eine nachträgliche Orientierung der Polymerfilme kann beispielsweise über den Kontakt des Polymerfilms mit Lösemitteldämpfen bewirkt werden. So kann beispielsweise eine zylindrische Orientierung der Polymerblöcke durch Mikrophasenseparation bewirkt werden. Gelingt es, einen der Polymer-

Grundlagen

blöcke durch Ätzverfahren oder UV Abbau aus dem orientierten Polymerfilm zu entfernen, so bleiben in dem beschriebenen Fall entweder zylindrische Formen auf einer Oberfläche bestehen, oder aber man erhält definierte Löcher in einer Polymermatrix. Die so gewonnenen Systeme stehen als Maske für weitere Verfahren zur Verfügung [10].

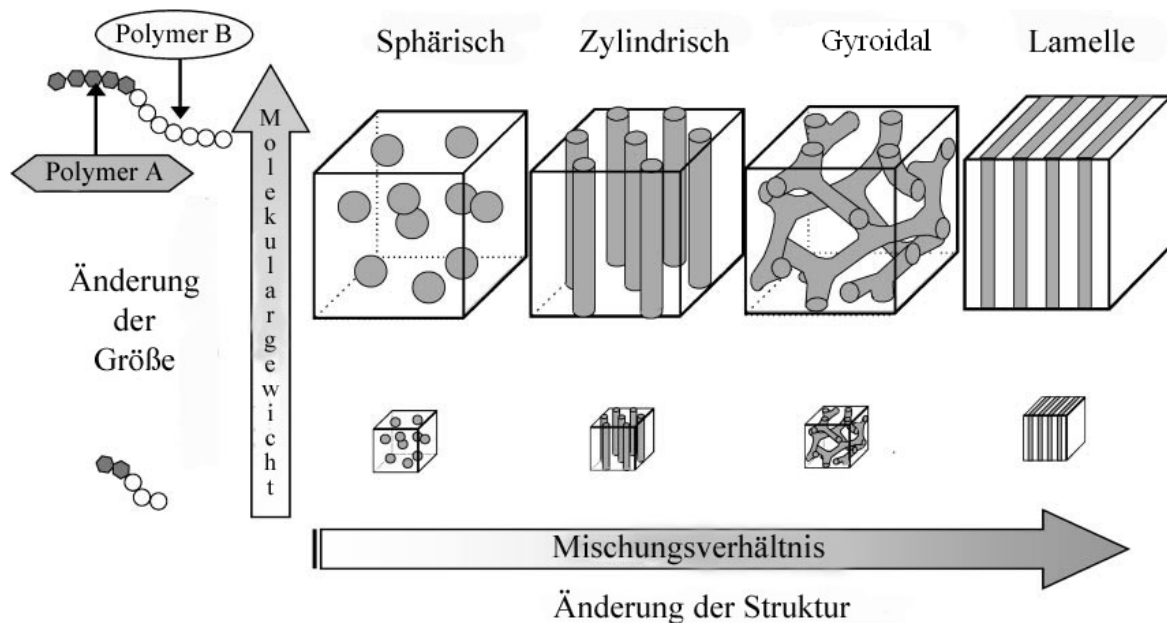


Abbildung 2-9: Typische Strukturen von A-B Diblockpolymeren [10].

2.1.3.4 Phasen Diagramme für AB Diblockpolymere

Über die Molekularfeldtheorie (engl. mean field theory), einer Näherung aus der statistischen Physik, die es erlaubt, Systeme aus vielen Teilchen mit Wechselwirkung zu betrachten, konnten in der statistischen Thermodynamik schon 1976 Phänomene wie die Mikrophasenseparation von Haveland *et al.* berechnet werden [11-14]. Ihnen gelangen erste Näherungen für Phasendiagramme von AB Diblock und ABA Triblockpolymere, die Sphären, Zylinder oder Lamellen formen. Leibler [15] berechnete Ordnung/Unordnungumwandlungen (engl. Order/Disorder Transition ODT) als Funktion schwach getrennter Systeme. Ein Durchbruch bei den Berechnungen von Mikrodomänenphasen gelang 1994 Matsen und Schick [16]. Sie lösten ihre Gleichungen mit Hilfe der Annahme, dass der Monomerblock A eine höhere Dichte besitzt und konnten so auch komplexe 3D Geometrien berechnen [17].

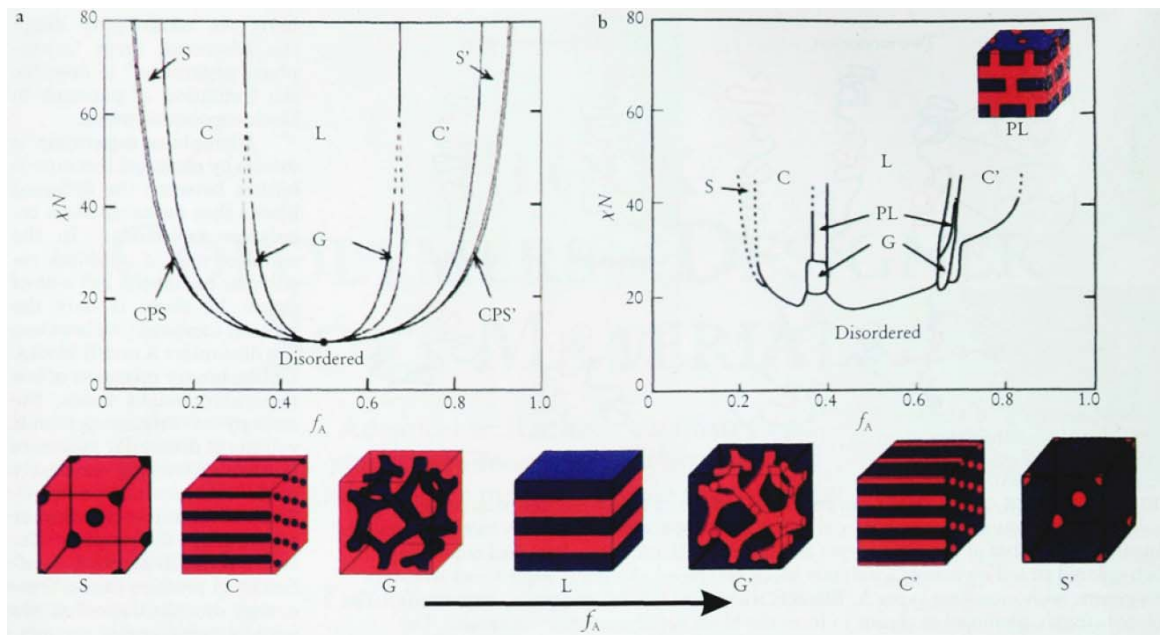


Abbildung 2-10: Phasendiagramme eines PS-PI-Diblockcopolymer nach Molekularfeldtheorie vs. Phasendiagramme experimentell ermittelt [17].

Abbildung 2-10 a zeigt das mit der Molekularfeldtheorie [16] berechnete Phasendiagramm für das System eines Poly(styrol)-block-poly(isopren) Diblockcopolymers. Zum Vergleich ist in Abbildung 2-10 b das experimentell ermittelte Phasendiagramm dargestellt [18]. Unter den Diagrammen sind Grafiken der gefundenen Strukturen mit steigendem Anteil der Komponente A aber gleich bleibenden Wechselwirkungsparametern aufgezeigt. Die Monomere A und B sind durch die Farben rot und blau zu erkennen. Die Molekularfeldberechnungen lassen geordnete Phasen bei bestimmten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparametern erwarten. Bei diesen stabilen Phasen handelt es sich um die Lamelle (L), die Gyroidphase (G), um hexagonal geordnete Zylinder (C), um eine Phase mit raumzentrierten kubischen Sphären (S) und in einem recht kleinen Bereich um eine Phase dicht gepackter Sphären (CPS).

Die theoretischen Ergebnisse passen sehr gut mit den experimentell gefundenen Phasendiagrammen zusammen.

2.1.3.5 Triblockpolymere

Triblockpolymere sind aus drei unterschiedlichen Blöcken aufgebaut. Hierbei können zwei dieser Blöcke aus den gleichen Monomeren A (z.B. Styrol) bestehen und durch einen zentralen Block aus B-Bausteinen (z.B. Butadien) verbunden sein. Man bezeichnet dieses Polymer dann als (A)_x-(B)_y-(A)_z bzw. als ABA-Triblockpolymer oder im Fall von drei verschiedenen Blöcken als (A)_x-(B)_y-(C)_z oder ABC-Triblockterpolymer.

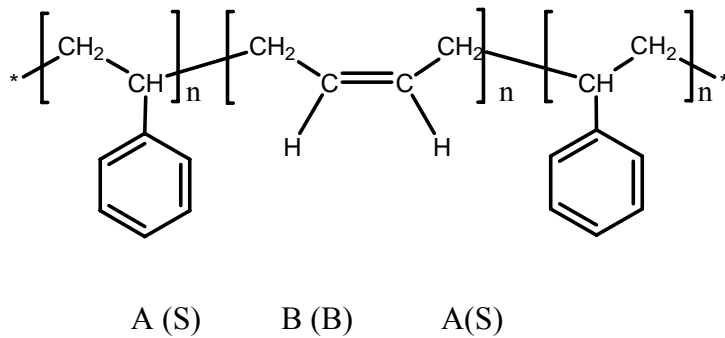


Abbildung 2-11: Triblockpolymer: Polystyrol-block-(polybutadien)-block -(polystyrol), SBS.

Triblockpolymere sind unter anderem als thermoplastische Elastomere von großem aktuellem Interesse. Hier kann es aufgrund von Unverträglichkeiten der verschiedenen Blöcke zu Entmischungserscheinungen kommen. Im speziellen Beispiel SBS, Poly(styrol-block-butadien-block-styrol), mit kurzen terminalen Polystyrol-Blöcken und einer langen Polybutadien-Zentraleinheit, bilden sich durch Entmischung glasartig erstarrte, harte Inseln aus Polystyrol in einer kontinuierlichen weichen Matrix, auch Weichsegment genannt, aus Polybutadien.

Die harten Polystyrol-Domänen stellen physikalische Vernetzungspunkte dar und verleihen dem weichen Material elastische Eigenschaften. Bei Temperaturen oberhalb von 100°C erweichen auch die Polystyrol-Domänen und das Polymer kann formgebend verarbeitet werden.

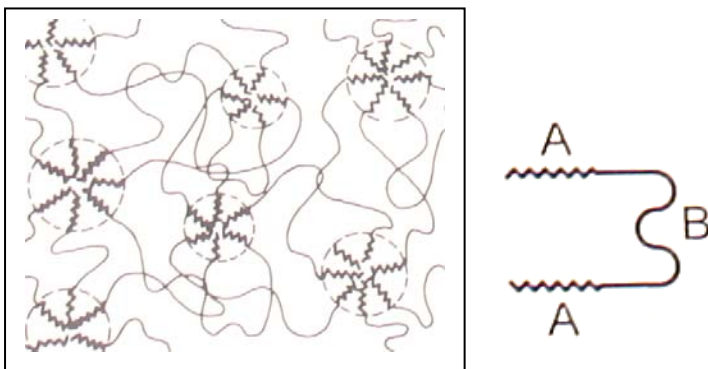
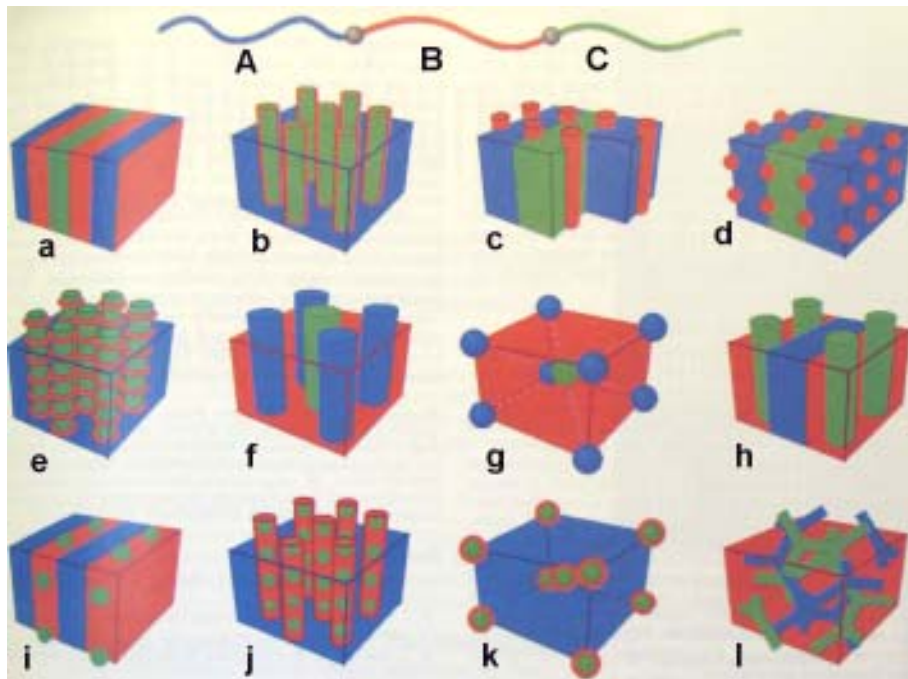


Abbildung 2-12: Schema eines thermoplastischen Elastomers mit ABA-Triblockstruktur – Domänen mit glasartigen Polystyrol A-Blöcken und gummiartigen Polybutadien B-Blöcken [1].

In neuester Zeit sind ABC Triblockterpolymere durch ihre vielfältigen Phasenstrukturen in das Interesse der Wissenschaft gerückt. Ursache dieser Phasenstrukturen ist die Entmischung der Polymerblöcke unter Ausbildung einer möglichst kleinen Grenzfläche zwischen den Polymeren. Darüber hinaus haben der Grad der Polymerisation und die Zusammensetzung Einfluss auf die gegenseitigen Wechselwirkungen. So können ABC Triblockterpolymere, genauso wie auch die gut bekannten Diblockpolymere, Morphologien mit Kern-Hülle Strukturen ausbilden, bei denen der mittlere Block eine dünne Schicht zwischen den beiden äußeren Blöcken bildet [19]. Alternativ kann der mittlere Block Sphären oder Zylinder zwischen den äußeren Blöcken formen. Weiterhin gibt es Strukturen, bei denen der mittlere Block eine Matrix um Sphären oder Zylinder der äußeren Blöcke generiert oder Systeme, bei denen nur der

äußere Block disperse Domänen in einer Lamelle des mittleren Blocks bildet. Eine ebenfalls faszinierende Morphologie ist helical. Hier entstehen durch einen endständigen Block Zylinderstrukturen, die helical von zylindrischen Domänen des Mittelblocks umgeben sind und in einer Matrix des anderen endständigen Blockes liegen. Nicht zu vergessen sind ebenfalls Kern-Hülle doppelgyroid Strukturen, in denen ein endständiger Block den Gyroid bildet, der vom Mittelblock umgeben ist und bei dem die Zwischenräume den Raum zwischen den Kern-Hülle Gyroiden füllt.



a: Lamellenphase	b: Coaxial zylindrische Phase	c: Lamellar-zylindrische Phase	d: Lamellar- Phase mit Sphären
e: Zylindrische Ring Phase	f: Zylindrische Domänen in einer quadratischen Schichtstruktur	g: Sphärische Domäne in der CsCl Typ Struktur	h: Lamellare Zylinder 2
i: Lamellare-Sphäreische Struktur 2	j: Zylindrische Struktur mit Sphären	k: Konzentrisch sphärische Domäne in der bcc Struktur	l: gyroidale Struktur

Abbildung 2-13: Morphologien von linearen ABC Triblockcopolymeren. Die Strukturen sind durch Kombination von verschiedenen Blocksequenzen (ABC, ACB, BAC), und unterschiedlichen Blockmolekulargewichten entstanden. Mikrodomänen sind farbig entsprechend der Kodierung im Streifen am oberen Bildrand dargestellt, mit Monomertypen A, B und C, begrenzt auf Regionen in blau, rot oder grün [17]; Strukturen, die für die Membranentwicklung von Interesse sind: b, c, e, f, h, j und l.

2.1.3.6 Dünne Filme von Blockpolymeren

Betrachtet man dünne Filme aus Blockpolymeren, die zum Beispiel auf Silizium Wafern angefertigt wurden, so können sich an der Grenzfläche zwischen Silizium und Polymer Überstrukturen ausbilden, die sich signifikant von denen im übrigen Blockpolymer, dem Bulkmaterial, unterscheiden. Durch Temperaturkontrolle oder durch das kontrollierte Anlösen der

Grundlagen

Filme, z.B. durch einen lösemittelbeladenen Gasstrom, der über die Filme geleitet wird, kann hier gezielt auf die Strukturbildung Einfluss genommen werden. Bei diesem Vorgang werden die Filme äquiliбриert (engl. annealed films). Sowohl die Überstrukturen, die im Grundmaterial existieren, als auch neue Mikrostrukturen können hier beobachtet werden. Im speziellen Fall des Polystyrol-*block*-poly(vinylpyridin)-*block*-poly(*tert*-butyl-methacrylat) (SVT) Triblockterpolymer wurden Strukturen gefunden, in denen aufrecht stehende Kern-Hülle Zylinder aus Poly-*tert*-butylmethacrylat P(TBMa) mit einer Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP) Hülle senkrecht auf einem Si-Wafer in einer Polystyrolmatrix stehen. Gelingt es, diese Strukturen homogen über eine Oberfläche zu orientieren, so ist mit Hilfe des UV-Abbaus nach dem Entfernen des Blocks eine Membran denkbar. Diese Membran würde über eine genau definierte Porenradienverteilung verfügen und darüber hinaus durch die aus P2VP aufgebaute Porenwand, pH schaltbar sein. Im Verbund mit einer Stützmembran, als Kompositmembran, stellt dieser dünne Film eine gute Trennschicht dar.



Abbildung 2-14: Durch äquilibrieren orientierter Triblockterpolymerfilm; durch die Verwendung von ABC Triblockterpolymeren gelangt man zu zylindrischen Strukturen mit Kern und Hülle Eigenschaften.

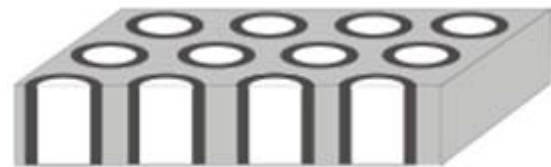


Abbildung 2-15: Durch das gezielte Herauslösen des Blocks, der den Kern der aufrecht stehenden Zylinder bildet, gelangt man zu einer nanoporösen Membran. Die Porenwände werden vom Mittelblock des Terpolymers gebildet und können pH-abhängig quellen bzw. entquellen. Somit ändert sich der Durchmesser der Membranporen.

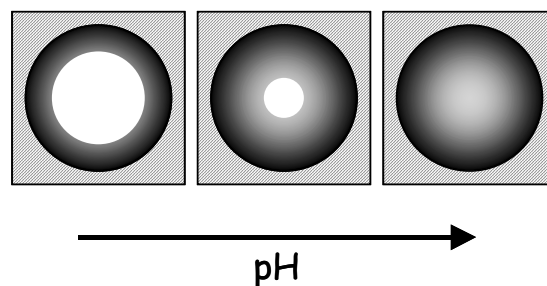


Abbildung 2-16: Durch Erhöhen des pH-Wertes quillt der Polymerblock an der Porenwand; der Porendurchmesser verkleinert sich. Im Grenzfall wird die Pore verschlossen. Beispiel eines solchen funktionellen Polymerblocks ist z.B. Polyvinylpyridin.

2.1.4 Hydrogele

Unter Hydrogelen versteht man allgemein Wasser enthaltende Gele auf der Basis hydrophiler, aber wasserunlöslicher Polymere, die als dreidimensionale Netzwerke vorliegen. Die Hydrophilie vermitteln im Netzwerk vorhandene Hydroxy-, Carboxylat-, Sulfonat- oder Amid-Gruppen. Diese Netzwerke werden über chemische Verknüpfung der einzelnen Polymerketten aber auch physikalisch durch elektrostatische, hydrophobe oder Dipol/Dipol-Wechselwirkungen zwischen einzelnen Segmenten der Polymerketten gebildet. In Wasser quellen sie unter weitgehender Formerhaltung bis zu einem Gleichgewichtsvolumen auf. In ionischen Gelen muss der osmotische Beitrag der ionischen Gruppen berücksichtigt werden, der einen großen Einfluss auf die Quelleigenschaften der Gele hat. Durch entsprechende Wahl der zum Polymeraufbau verwendeten Monomere, der Art der Vernetzung und der Vernetzungsdichte, lassen sich gewünschte Eigenschaften der Hydrogele gezielt einstellen. Synthetisch hergestellte Hydrogele basieren meist auf Poly(meth)acrylsäuren, Poly(meth)acrylaten, Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylalkohol. Zu den bekanntesten Beispielen eines Hydrogels zählt Götterspeise, in der das Polymergel aus Gelatine aufgebaut ist. Gelatine macht hier nur etwa 3 % des Volumens der Götterspeise aus, der Rest ist gesüßtes und mit Aroma und Farbstoffen angereichertes Wasser. Auch Superabsorber, die vorwiegend im Hygienebereich eingesetzt werden, z.B. in Wegwerfwindeln, Damenbinden und Wundpflaster, sind klassische Hydrogele. Hier sind in einem vernetzten Polyacrylsäure-Gel die Acrylsäure-Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander angeordnet. Die gleichen Ladungen der dissoziierten Carboxylat-Gruppen stoßen sich ab, die polymeren Ketten strecken sich, und das Gel quillt in extremer Weise an. Bis zu 1000 g Wasser pro Gramm Polymer können solche Superabsorber aufnehmen. Das Wasser wird hierbei fest in das Polymernetzwerk integriert und lässt sich nicht, wie bei einem Schwamm durch Druck wieder aus dem Netzwerk austreiben.

2.1.5 Polyelektrolyte

Polymere, die ionisch dissoziierbare Gruppen als Substituenten besitzen, werden Polyelektrolyte genannt. Polyelektrolyte tragen folglich Elektrolyt-Funktionalitäten an jeder Wiederholungseinheit ihrer Makromoleküle. Die dissoziierbaren Gruppen können integraler Bestandteil der Polymer-Hauptkette, oder aber an diese seitlich angehängt sein. Die Besonderheit besteht darin, dass sie in Lösungen, die eine hohe Ionenkonzentration aufweisen, wasserlöslich sind. Wasserunlösliche Polymere, mit geringen Konzentrationen an ionisch dissoziierten Bindungen, nennt man Ionomere. Polyelektrolyten kann man in Polysäuren, Polybasen oder Polyampholyte unterteilen, je nach Art der dissoziierbaren Gruppen [20].

Aus Polysäuren entstehen bei der Dissoziation unter Abspaltung von Protonen Polyanionen, die sowohl anorganische als auch organische Polymere sein können. Charakteristische dissoziierbare Grundeinheiten sind Polyphosphorsäuregruppen, Polyvinylschwefelsäuregruppen,

Grundlagen

Polyvinylsulfonsäuregruppen, Polyvinylphosphonsäuregruppen und Polyacrylsäuregruppen. Die Salze der Polysäuren heißen entsprechend Polysalze.

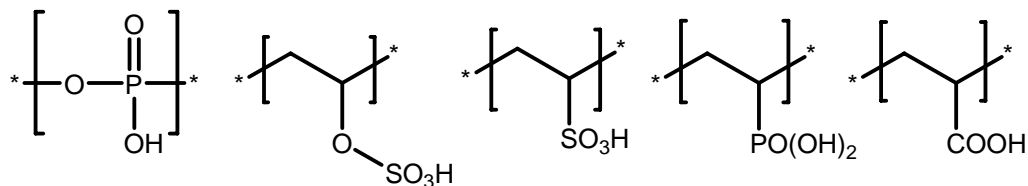


Abbildung 2-17: Polysäuren.

Polybasen enthalten pro-ionische Gruppen, sie können Protonen oder auch Methylgruppen aufnehmen und werden durch Quarternierungen zu Polykationen. Als Beispiel einer Polybase mit kettenständigen pro-ionischen Gruppen sei das Poly(ethylenimin) erwähnt. Größeres Forschungsinteresse besitzen jedoch Polybasen mit Seitenständigen pro-ionischen Gruppen wie Poly(vinylamin) und Poly(vinylpyridin).

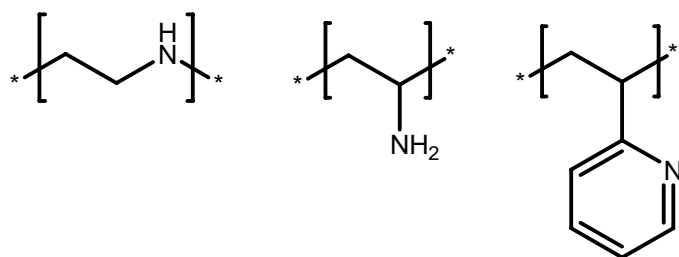


Abbildung 2-18: Polybasen von links nach rechts: Poly(ethylenimin), Poly(vinylamin), Poly(2-vinylpyridin).

Polyampholyte sind Polymere mit sowohl positiven als auch negativen Ladungen. Infolge intramolekularer elektrostatischer Abstoßung der ionischen Gruppen liegen Polyelektrolyte, meist als um ein Vielfaches stärker aufgeweitetes Polymerknäuel vor, als man es von ungeladenen Polymer-Molekülen her kennt. Niedermolekulare Salze, wie NaCl, erhöhen bei Zugabe zur Lösung die Ionenstärke und verringern die Reichweite der intramolekularen elektrostatischen Abstoßung. Die Polymerknäule ziehen sich infolge dessen zusammen und fallen bei hinreichend großer Ionenstärke aus. In diesem Fall wird auch von Aussalzen gesprochen. Durch die Wahrung der Stöchiometrie sind Polysäure- und Polybasetitrationen möglich, wohingegen bei direkter Reaktion von Polysäuren mit Polybasen wasserunlösliche Polymerkomplexe entstehen.

2.1.6 Stimuliresponsive Polymere

2.1.6.1 pH-Schaltung bei 2-Vinylpyridin

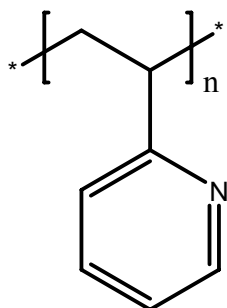


Abbildung 2-19: Poly- 2-vinylpyridin, P2VP.

Das durch freie radikalische [21], kontrolliert radikalische [22], ionische [23] oder Nitroxid injizierte radikalische Polymerization (NMRP) [24] synthetisierbare Poly(vinylpyridin) weist eine stark vom pH-Wert abhängige Löslichkeit in Wasser auf. Nur im sauren Medium sind Poly(2-vinylpyridin) (P2VP) und Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) löslich.

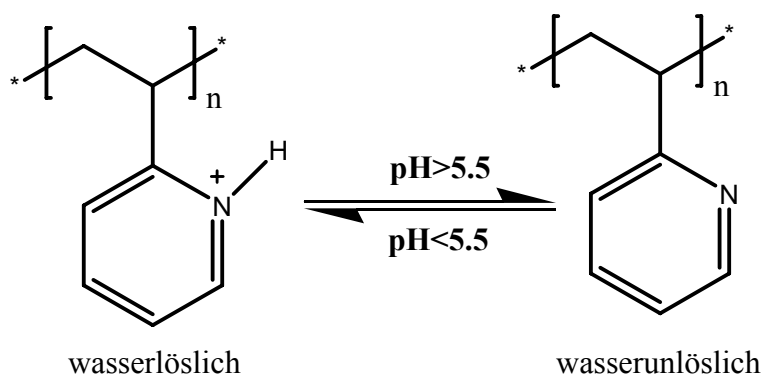


Abbildung 2-20: Balance zwischen Hydrophilie und Hydrophobie.

Polyvinylpyridin ist eine schwache Polybase, die nach Überführung in Vinylpyridinium-Polymere durch Salzbildung oder Quaternisierung des Ringstickstoff-Atoms wasserlöslich ist. Als Polybase liegt P2VP in sauren Lösungen gequollen vor und kollabiert in basischen Lösungen.

2.1.6.2 Temperaturschaltung von Poly(*N*-Isopropylacrylamid)

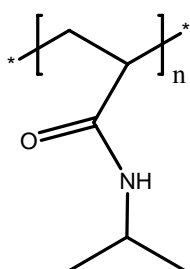


Abbildung 2-21: Poly(*N*-Isopropylacrylamid) P(NIPAAm).

Grundlagen

Das über freie radikalische oder kontrollierte radikalische Polymerisation herstellbare Poly(*N*-Isopropylacrylamid), P(NIPAAm) ist in der Forschung schon lange für sein Lösungsverhalten in wässrigem Milieu bekannt. Das 1986 [25] zum ersten Mal synthetisierte Polymer besitzt eine so genannte Lower-Critical-Solution-Temperature (LCST) und ändert sensitiv auf die Umgebungstemperatur sein Löslichkeitsverhalten. Dies bedeutet, dass P(NIPAAm) bei 32°C wasserunlöslich wird und aus seiner Lösung ausfällt; es kommt zu einer Phasenseparation von Polymer und Lösemittel.

Der Schalteffekt des P(NIPAAm) beruht auf der Koexistenz von hydrophilen und hydrophoben Gruppen im Molekül. Wasserstoffbrücken im Molekül zwischen hydrophilen Amidgruppen des Polymers und Wasser stabilisieren unterhalb der LCST die Lösung, es wird eine Energie von etwa 50 kJ/mol [26] freigesetzt, die freie Enthalpie herabgesetzt. Gleichzeitig wird für den Aufbau von Käfigstrukturen um die Isopropylgruppen im Molekül eine Energie von 14-40 kJ/mol benötigt. Man spricht hier vom hydrophoben Effekt. Der hydrophobe Effekt bezeichnet die Zusammenlagerung von unpolaren Molekülen im polaren Medium. Hier sind polare Moleküle, wie Wasser in ihrer Bewegung dadurch eingeschränkt, dass sie keine Wasserstoffbrücken zu den unpolaren Molekülgruppen ausbilden können. Sie sind daher höher geordnet. Die Entropie des Systems, die Mischungsentropie, wird somit herabgesetzt. Der Ordnungszustand des Systems steigt. Der Effekt basiert auf polaren Wechselwirkungen [27]. Ein Anstieg der Temperatur führt zunächst zum Abbau von Wasserstoffbrückenbindungen der freien Wassermoleküle zum Polymer. Dieses baut nun vermehrt intramolekulare Wasserstoffbrücken auf. Der Energiegewinn durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Polymer und Wasser ist nicht mehr ausreichend groß, die gegen die Entropie sprechende Gitterstruktur der Wassermoleküle um die Isopropylgruppe auszubilden. Die freie Enthalpie der Lösung wird durch den entropischen Beitrag dominiert und es kommt zu einer Phasenseparation. In Abbildung 2-22 ist der kritische Volumenphasenübergang schematisch dargestellt.

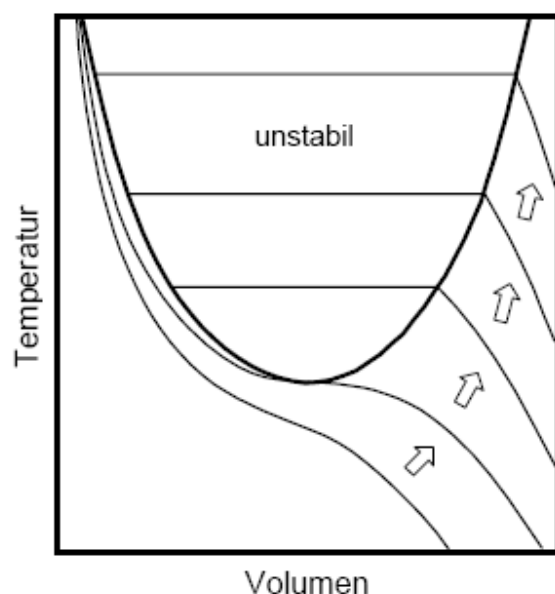


Abbildung 2-22: Schematische Darstellung des Volumenphasenübergangs (nach Shibayama *et al.* [28]) Die Pfeile zeigen die Zunahme der Hydrophilie des Gesamtpolymers, z.B. durch die Einführung ionischer Gruppen. Dies führt zu einer Erhöhung der LCST.

Diese Schalteigenschaft verliert das Polymer auch im Verbund als Blockcopolymer und als Polymernetzwerk nicht. Somit sind auch P(NIPAAm) haltige Hydrogele temperatursensitiv. Die meist wasserunlöslichen Hydrogel-Polymernetzwerke nehmen bei niedrigen Temperaturen durch Quellen Wasser auf, geben dieses jedoch bei hohen Temperaturen wieder ab. Dieses Quellen und Entquellen des Hydrogels geht entsprechend mit einer Volumenänderung einher. Weitere Polymere, die im Blockcopolymer oder im Hydrogel mit P(NIPAAm) verbunden sind, sowie die Einführung ionischer Gruppen und somit eine Zunahme der Hydrophilie des Gesamtpolymers, führen zu einer signifikanten Änderung der LCST und der Art des Phasenübergangs. Generell tritt eine Temperatursensibilität des Netzwerkes oder des Blockcopolymers erst ab einer bestimmten Sequenzlänge des PNIPAAm in Erscheinung. Abbildung 2-22 und Abbildung 2-23 verdeutlichen einen Übergang des Schalteffekts von kontinuierlicher hin zu diskontinuierlicher Schaltung in Abhängigkeit des Anteils an ionischen Gruppen im Polymer.

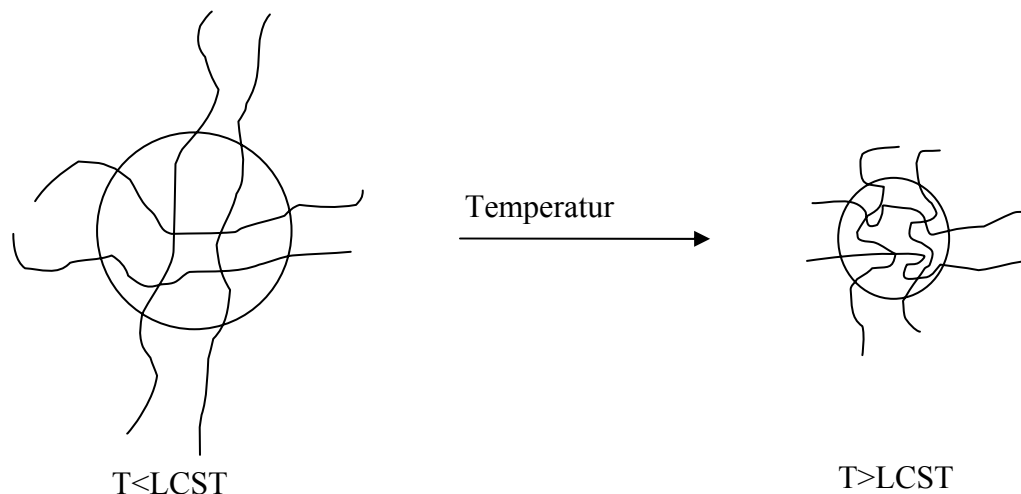


Abbildung 2-23: Schalteffekt eines Hydrogels.

Wird die Temperatur der Lösung, in der sich das Mikrogel befindet, über die LCST hinaus erhöht, kollabiert das Mikrogel. Aufgrund des Schalteffekts im Bereich der physiologischen Temperatur von 37°C (Körpertemperatur) und der guten Biokompatibilität sind die PNIPAAm-Homopolymere und Copolymere sowie Hydrogele für eine Reihe von Anwendungen untersucht worden [29-31]. So kann das Hydrogel als Matrix für Wirkstoffe dienen, die bei Raumtemperatur appliziert werden und ab einer Temperatur von 34°C den Wirkstoff freisetzen.

2.1.6.3 Hydrogele mit bi-sensitiven Eigenschaften

Bedingt dadurch, dass die Eigenschaften wie Temperatursensitivität oder pH-Sensitivität von Polymeren auch im Verbund als Blockcopolymer und als Polymernetzwerk erhalten bleiben, lassen sich auch gezielt Blockpolymere oder Polymernetzwerke herstellen, die auf mehrere Stimuli ansprechen. Die Ausprägung der Sensitivitäten des Gesamtpolymers oder des Gesamtnetzwerks hängt hier deutlich von der Länge der entsprechenden sensitiven Polymer-

Grundlagen

blöcke ab. Diese „intelligenten Polymere“ sind daher Bestandteil eines weiten Forschungsfeldes in der Makromolekularen Chemie.

Kombiniert man zum Beispiel P2VP und P(NIPAAm) in einem Copolymer, dann konkurrieren die Eigenschaften der beiden Komponenten miteinander und es ist nicht möglich, durch ein rein statistisches aufgebautes Polymer beide Eigenschaften zu erhalten [32, 33].

Eine Möglichkeit dennoch, sowohl Temperatur als auch pH-Sensitivität zu erhalten, bietet hier die Blockpolymerisation.

Corten [34] ist es gelungen über NMRP – Polymerisation nicht lineare Blockpolymere, sondern Graftpolymere mit einem PNIPAAm-Rückgrat und P2VP-Seitenarmen herzustellen. Hierdurch lassen sich unter bestimmten Bedingungen beide Sensitivitäten selektiv und auch kombiniert ansteuern [32], [35-38].

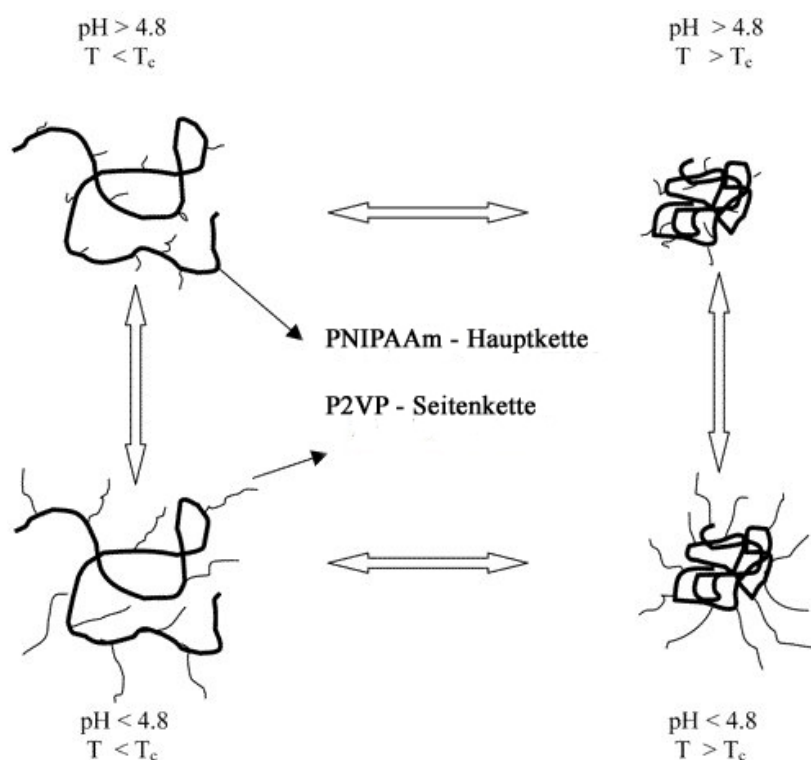


Abbildung 2-24: pH- und temperaturabhängiges Verhalten eines Graftpolymers mit P(NIPAAm) Rückgrat und P2VP Seitenketten [36].

In Kombination mit Membranen, lassen sich durch diese Polymere gezielt Parameter wie Porengrößen und Fluss einstellen [39].

2.1.7 Vernetzen von Polymerfilmen mittels UV-Bestrahlung

Wenn man dünne Filme aus Blockcopolymeren herstellt, ist eine Stabilisierung des Films über eine nachgeschaltete Vernetzung möglich. Eine Nachvernetzung kann hier erreicht werden, indem man den Polymerfilm mit UV Licht bestrahlt. Zu den möglichen Nachvernetzungsreaktionen gehören die Vernetzung durch Dienreaktion und die Vernetzung durch 2+2 Cycloaddition. Für eine Nachvernetzung über eine Dienreaktion ist es Voraussetzung, dass in

dem Blockcopolymerfilm ungesättigte C=C Doppelbindungen vorliegen. Dies ist zum Beispiel bei Blockpolymeren der Fall, bei denen einer der Polymerblöcke aus Polybutadien besteht. Für eine 2+2 Cycloaddition ist ebenfalls das Vorliegen von ungesättigten Gruppen in mindestens einem der Polymerblöcke erforderlich. Sie erklärt sich über das Grenzorbitalkonzept, einer Anwendung der Woodward-Hoffmann-Regeln über die Erhaltung der Orbital-symmetrie [40]. Treten verschiedene Seiten der π -Systeme in Wechselwirkung, dann läuft die Reaktion antarafacial ab. Befinden sich in einem der Polymerblöcke ungesättigte Fünfringe, wie es zum Beispiel bei Dimethylmaleinimidsubstituenten der Fall ist, so betrachtet man den speziellen Fall einer pericyclischen [2+2]- Cycloaddition. Diese ist thermisch nicht möglich (verboten), weil durch sterische Fixierung der Doppelbindung im Fünfring keine supra-antarafaciale Addition möglich ist.

Durch den photochemisch elektronisch angeregten Zustand kann jedoch das SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) eines Moleküls mit dem LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des zweiten suprafacial überlappen und die Cyclobutan Bildung ist durchführbar (erlaubt).

2.2.2 Membranherstellung aus Polymeren

2.2.2.1 Phaseninversionsmembranen

Abhängig von der Querschnittsstruktur lassen sich symmetrische und asymmetrische Membranen unterscheiden. Während eine symmetrische Membran eine gleichförmige Struktur über die Membrandicke besitzt, hat eine asymmetrische Membran unterschiedlich dichte Ober- und Unterseiten. Auch die Porenradien der beiden Seiten sind verschieden. Die dichte Schicht der Membran stellt die aktive Trennschicht dar. Abbildung 2-26 zeigt zur Verdeutlichung die Querschnittsaufnahme einer solchen asymmetrischen Membran. Asymmetrische Membranen haben einen hohen Fluss, da die dichte Schicht sehr dünn ist und sind zugleich druckstabil aufgrund ihrer porösen Stützstruktur. Bei der Herstellung asymmetrischer Membranen ist das Verfahren der Phaseninversion das am häufigsten verwendete. Hierbei wird eine Phasentrennung einer homogenen Polymerlösung durch einen Temperaturwechsel oder durch Kontakt mit einem Nichtlösemittel in Flüssig- oder Dampfphase hervorgerufen.

Bei der thermisch induzierten Phasenseparation dient üblicherweise eine niedermolekulare organische Verbindung als Lösemittel bei hoher Temperatur. Wird die Temperatur herabgesetzt, dann werden die Lösungseigenschaften der organischen Verbindung reduziert und aus dem Lösemittel wird ein Nichtlösemittel. Durch die Phasentrennung entwickelt sich eine poröse Struktur aus der das ehemalige Lösemittel vollständig entfernt werden kann. Bei den porösen Strukturen handelt es sich um isotrope Membranstrukturen. Diese isotropen Membranstrukturen lassen sich auch isotherm, durch direkten Kontakt eines Filmes aus Polymerlösung mit einem Nichtlösemittel erzeugen. Aufgrund der Energieeinsparung ist dieser Weg (Nass-Prozess) der wirtschaftlichere. Die meisten der heute fabrizierten Membranen werden über den isothermen Phaseninversionsprozess hergestellt. Bei der industriellen Fertigung wird als Nichtlösemittel meist Wasser verwendet. Hat das Polymerlösemittel auch die Eigenschaft wassermischbar zu sein, ist es für einen solchen Prozess ideal geeignet, da der Austausch von Lösemittel durch Nichtlösemittel die Phasentrennung hervorruft. DMF wird häufig als Lösemittel für die Präparation von porösen asymmetrischen Membranen durch Phaseninversionsprozesse verwendet. Die so gewonnenen, asymmetrischen Membranen besitzen immer eine selektive Schicht an der Oberfläche [43].

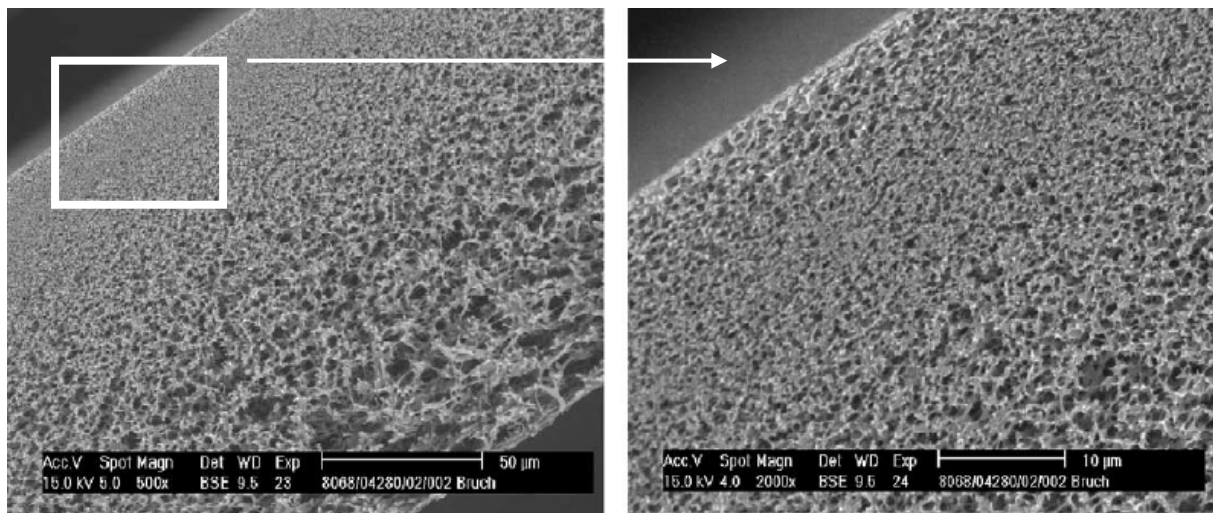


Abbildung 2-26: REM Querschnittsaufnahme einer Mikrofiltrationsmembran aus Polyethersulfon (DuraPESw MF, Porendurchmesser 0.2 µm, Membrana GmbH Wuppertal): links Gesamtquerschnitt; rechts Detailansicht [44].

Kommt die Polymerlösung in Kontakt zum Nichtlösemittel, wird der thermodynamisch stabile Zustand durch den Lösemittel/Nichtlösemittel- Austausch und die minimale freie Gibb'sche Energie durch Trennung in zwei Phasen erreicht.

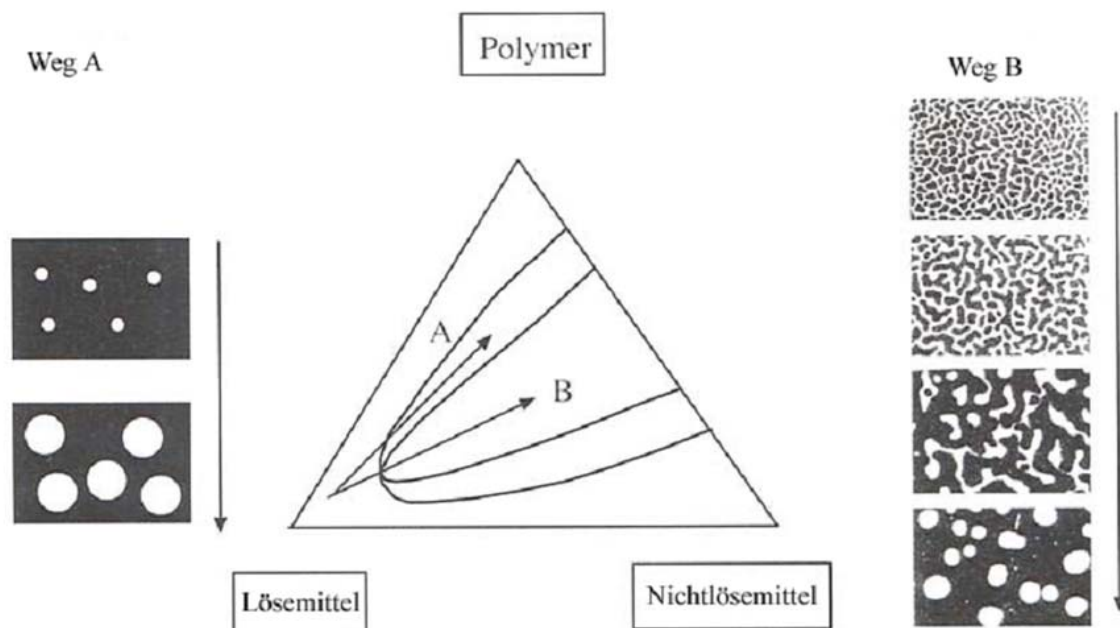


Abbildung 2-27: Dreiecks-Phasendiagramm Polymer/Lösungsmittel/Nichtlösungsmittel [41].

Das Phasendiagramm in Abbildung 2-27 lässt zwei Wege erkennen, wie sich das thermodynamische Gleichgewicht des Systems wieder einstellt. In Weg A entsteht zunächst ein metastabiler Zustand des Systems, in dem sich zunächst Keime bilden, die im weiteren Verlauf wachsen. Von spinodaler Entwicklung spricht man dagegen, wenn der Lösungsmittel/Nichtlösungsmittelaustausch direkt in den instabilen Bereich führt. Somit kommt es zu Konzentrationsunterschieden in der ursprünglich homogenen Phase und zu einer Trennung in zwei co-kontinuierliche Phasen. Die Porenstruktur bildet in beiden Fällen die polymerarme Phase

aus. Je nach Polymerkonzentration, Viskosität der Polymerlösung, Lösemittel und Zusammensetzung des Fällbads, kann hier Einfluss auf unterschiedliche Morphologien genommen werden [45]. Auch wenn Phasenseparationsmembranen heutzutage eine breite Anwendung finden, lassen sich Membranen mit Isoporen auf diesem Wege nicht herstellen.

Greift man bei der Herstellung von Membranen über Phasenseparation auf Blockcopolymere zurück, so entstehen neue Strukturen durch die Selbstorganisation der Polymerblöcke.

Durch Kombination von Mikrophasenseparation durch Lösemittelverdunstung und Mikrophasenseparation durch Nichtlösemittelabscheidung können Membranen mit einer hoch geordneten selbstorganisierten Membranhaut hergestellt werden. Auch die Fabrikation in größerem Maßstab ist hier denkbar.

2.2.2.2 Herstellung von Polymermembranen mit kontrollierter Porenstruktur

In der Nanotechnik sind die Prinzipien „Top-Down“ und „Bottom-Up“ fundamentale Grundprinzipien für die Erzeugung von Nanostrukturen. Unter „Top-Down“ versteht man hier Herstellungsverfahren, deren Ursprung und Methodik eher den Ansätzen aus Mikrosystemtechnik, wie z. B. Lithografie, entsprechen. Diese Verfahren ermöglichen zwar die Herstellung von isoporigen Membranen, doch lassen sich nur in Ausnahmefällen Membranen mit Isoporen im Nanometermaßstab erzeugen. Bei „Bottom-Up“-Methoden nutzt man die physikalisch-chemischen Prinzipien der molekularen/atomaren Selbstassemblierung und Selbstorganisation aus. Die mit dieser Methode gewonnenen Membranen enthalten in den seltensten Fällen Makroporen und besitzen eine perfekt geordnete Barrierschicht. Vereinfacht dargestellt nutzt man bei Top-Down-Methoden meist größere Formen um kleinere Strukturen zu erzeugen, wie z.B. bei einem Stempel. Bei Bottom-Up-Methoden hingegen kann man durch Selbstorganisation von Molekülen oder Atomen gezielt größere Strukturen wachsen lassen.

2.2.2.3 Ionenstrahlgeätzte Membran als Top-Down Methode

Unter den durch Top-Down Methoden hergestellten Membranen ist speziell ein bereits auf dem Markt erhältlicher Typ zu erwähnen. Dies sind Ionenstrahlgeätzte Polymermembranen (Track-etched polymer membranes), wie zum Beispiel Nuclepore™. Sie werden aus Poly(carbonat) oder Poly(ethylenterephthalat) Filmen mit Dicken von 6 bis 35 µm hergestellt und besitzen eine Porosität von etwa 10%. Das Spektrum der hier erreichbaren Porendurchmesser liegt zwischen etwa 10 nm und mehreren µm.

Bei der Herstellung von Ionenstrahl geätzten Membranen, auch Kernspurmembranen oder Track-etched Membranen genannt, werden Polycarbonat oder Polyester-Folien mit einer Dicke von 5 bis 25 µm einer intensiven gerichteten Bestrahlung mit Schwerionen oder Spaltprodukten von ^{235}U ausgesetzt. Wenn energiereiche Ionen auf das Material einwirken, wird beim Eindringen eines energiereichen Ions in den Festkörper das Material längs der Ionenbahn verändert: Atome werden aus ihrer normalen Lage verschoben, Moleküle in Bruchstücke zerlegt und geordnete Strukturen - etwa Kristallgitter - zerstört. Es entsteht eine dauerhafte Ionenspur, deren Durchmesser und Länge durch Energie und Art des Ions sowie Struktur und

chemische Zusammensetzung des bestrahlten Materials bestimmt wird. Bei Überlappungen der Ionenspuren und genügend hoher Bestrahlungsdosis lassen sich die physikalischen und chemischen Materialeigenschaften auch makroskopisch verändern - so weitgehend, dass man von einem Material mit neuen Eigenschaften sprechen kann. Das Material geht im engen Umkreis der Ionenbahn in einen ungeordneten, amorphen Zustand über. Es entsteht eine zylinderförmige, etwa einen hunderttausendstel Millimeter »dicke« Spur, deren Länge bei hinreichend hoher Anfangsenergie des Ions mehrere Millimeter betragen kann. Werden die Folien einer Ätzung mit warmer Natronlauge ausgesetzt, so wird die geschädigte Substanz im inneren Bereich der Ionenspur deutlich stärker angegriffen, als die unbeschädigte Umgebung. So können beim Voranschreiten des Ätzvorgangs längs der Ionenspur, abhängig von der Ätzbarkeit des unbeschädigten Materials, sehr lange, nahezu zylindrische Kanäle hergestellt werden und es entstehen gleichmäßige runde Poren. Die Porendichte hängt von der Bestrahlungsdauer ab. Der Porendurchmesser wird durch das bestrahlte Material, die Ionenart und Energie, sowie durch den Ätzprozess genau festgelegt.

Bei diesen Membransystemen gibt es jedoch anwendungsbezogene Probleme. So zeichnen sich ionenstrahlgeätzte Membranen zwar durch sehr gute Trenneigenschaften aus, der transmembrane Fluss ist jedoch oft sehr gering. Grund hierfür ist, dass die Trennleistung der Membran durch deren Gesamtdicke bedingt ist. Diese, über Top-Down Methoden hergestellte Membranen, durch Bottom-Up Verfahren zu funktionalisieren, stellt ein weiteres Forschungsfeld dar. So lassen sich beispielsweise Membranen, die einen einheitlichen Porendurchmesser von > 200 nm besitzen, durch Auftragen schaltbarer Graftpolymerketten oder Schichten funktionalisieren [46].

Einen anderen Ansatz verfolgen auch Martin *et al.* [47], die Nanotubemembranen herstellen, indem Gold auf Ionenstrahl geätzte Membranen aufgetragen wird.

2.2.2.4 Mikroabformung durch Phasenseparation als Top Down Methode

Über eine Abgusstechnik zu reinen Polymermembranen zu gelangen ist ein weiterer Ansatz, der von Wessling *et al.* vorgestellt wurde [48]. Bei der Methode, die unter dem Namen Phasenseparation Mikroformung ('phase separation micro moulding', PSmM) vorgestellt wurde, werden für Membranen typische Polymerlösungen, wie z.B. Polysulfon auf eine Mikroform aufgetragen. Nach Phasenseparation lassen sich die geschrumpften Filme problemlos und ohne Defekte aus der Form entfernen [49].

Auch hier konnte eine geringe Dicke von nur wenigen 10 μm mit einer hohen Porosität kombiniert werden. Die erreichbaren Porendurchmesser liegen im Bereich von einigen 100 nm und sind abhängig von der photolithografisch [50] hergestellten Mikroform.

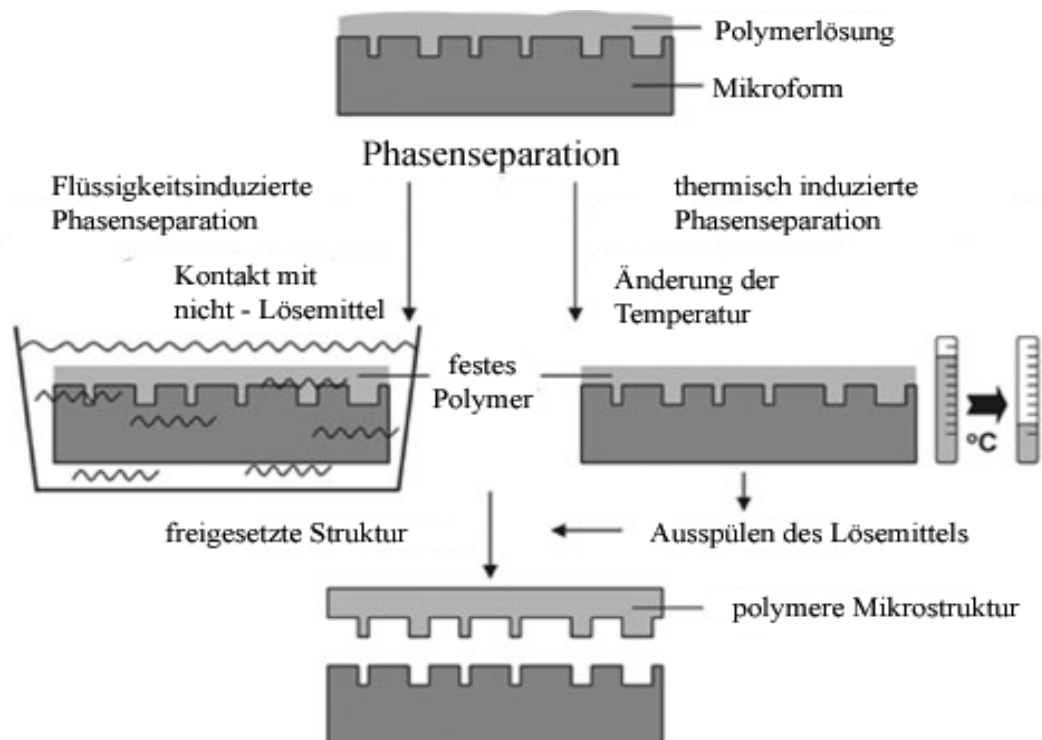


Abbildung 2-28: Schematische Präsentation der Phasenseparations- Mikroformung [48].

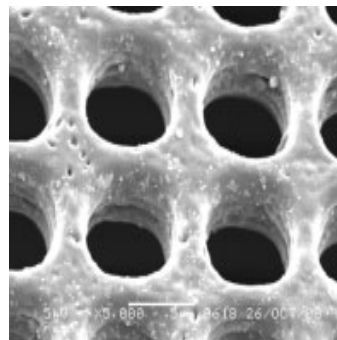
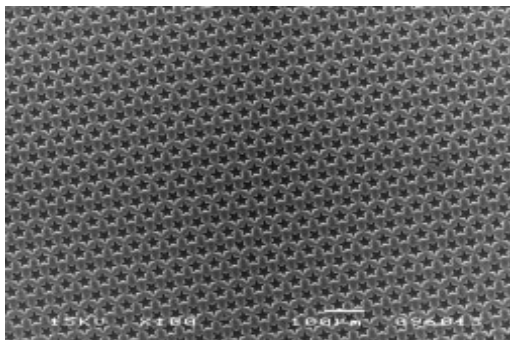


Abbildung 2-29 und Abbildung 2-30: Beispiele von Strukturen, die durch Phasenseparations- Mikroformung gebildet wurden; links Mikrostrukturierte Sternstrukturen in PES [48]; rechts Mikrosieb aus Polyimid [51].

Bis heute sind die Möglichkeiten auf diese Weise Membranen herzustellen noch sehr limitiert, aber wenn diese Technik ausgebaut wird, können diese Systeme die teuren anorganischen Pendants ersetzen [44].

2.2.2.5 Bottom-Up-Strategien

Im Folgenden werden Beispiele für Bottom-Up-Methoden im Membranbereich näher besprochen.

Eine hohe Porosität kann bei anodisch oxidierten Aluminiumoxidmembranen erreicht werden. Hier kann die Porosität bei mehr als 50 % liegen. Bei Aluminiumoxidmembranen besitzt die für die Trennung entscheidende Trennschicht meist nur eine Dicke von einigen Hundert nm. Daher ist der Fluss durch diese Membranen hoch. Jedoch gelingt es mit diesen Membranen kaum eine scharfe Trennkurve zu erzeugen. Daher versuchten H.M. Alsyouri, *et al.* [52]

durch schrittweise Reduzierung der Porendurchmesser von Aluminiumoxidmembranen mittels CVD Methoden maßgeschneiderte Membranen mit Isoporen herzustellen, deren Porendurchmesser zwischen 2 und 20 nm betragen. Auch wenn die hergestellten Membranen sich durch eine hohe Beständigkeit gegenüber organischen Lösemitteln und gegenüber Säuren und Basen auszeichnen, ist ihre Handhabung aufgrund ihrer Brüchigkeit nicht unproblematisch.

So genannte „perforierte“ Monolagen, können durch die Synthese niedermolekularer Elemente in einer Monolage [53] [54] oder durch molekulares Prägen von Monolagen [55] hergestellt werden. Ein weiterer Ansatz ist die Synthese und Selbstorganisation von biomimetrischen Ionenkanalstrukturen [56]. Hier ist es derzeit möglich, Porendurchmesser von nur wenigen Nanometern herzustellen. Die gebildeten membranähnlichen Filme sind derzeit aber noch so dünn und empfindlich, dass sie einem Membrantrennprozess nicht zugänglich sind. Nur wenige Ansätze könnten zukünftig in einer technischen Applikation eine Anwendung finden. Einige dieser Projekte werden in den nachstehenden Kapiteln kurz vorgestellt.

2.2.2.6 Neue Makroporöse Membransysteme durch benetzte Nanopartikel

Über einen Templatprozess, bei dem Nanopartikel in einer dünnen Polymermischung auf Acrylatbasis auf einer Wasseroberfläche angeordnet werden, der so genannten partikelassistierten Benetzung (engl. „particle-assisted wetting“) konnten von Goedel *et al.* makroporöse Membranen mit einheitlichen Poren synthetisiert werden [57]. Hier wurden Partikel in einer nichtflüchtigen polymerisierbaren organischen Flüssigkeit auf einer Wasseroberfläche ausgebreitet. Goedel *et al.* verwendeten Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA), das, wie in Abbildung 2-31a zu sehen ist, an sich die Wasseroberfläche nicht benetzte, sondern mikrometer- bis millimetergroße Linsen bildete. In Kombination mit Monoschichten aus hydrophobisierten Kieselgelpartikeln, die in der Polymerschicht eingebettet waren, durchbrachen die Partikel beide Grenzflächen (Abbildung 2-31b) und es bildete sich eine homogene kontinuierliche Schicht aus. Die Einbettung in das Polymer ermöglichte eine dichtere Partikelpackung, ein Effekt, der sich auf Kapillarwirkungen zurückführen ließ [58, 59]. Die sich ausbildende homogene, kontinuierliche Schicht konnte damit erklärt werden, dass sich die Summe aller Grenzflächenenergien minimierte, wenn die Flüssigkeit die Partikel benetzte [60, 61]. Wurde nun das Polymer durch Bestrahlen mit UV-Licht ausgehärtet, ließen sich die gemischten Schichten auf verschiedene Substrate, so auch auf makroporöse Trägermembranen, übertragen. Durch Flusssäuredämpfe ließen sich die Kieselgelpartikel vor oder nach der Übertragung entfernen. Zurück bleibt die polymere Matrix als poröse Membran.

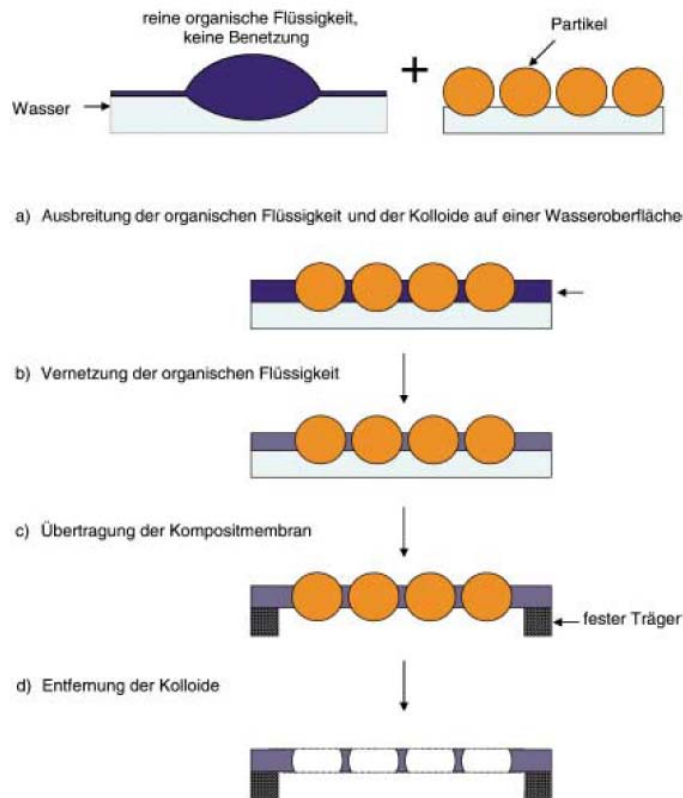


Abbildung 2-31: Schema zur Herstellung poröser Membranen [57].

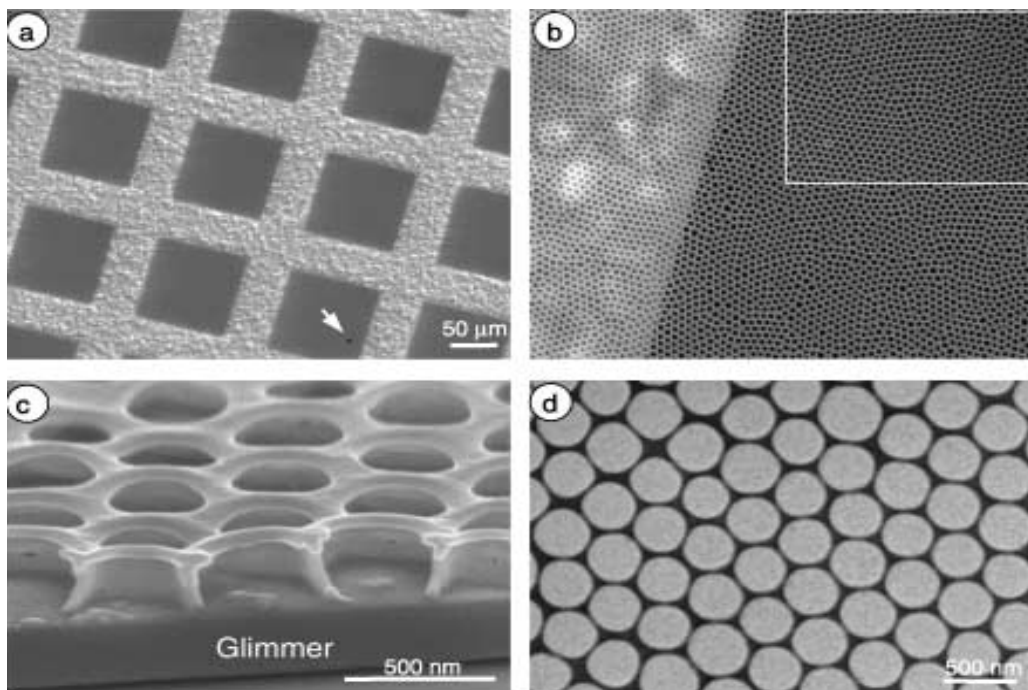


Abbildung 2-32: Poröse Membranen; a, b: SEM-Aufnahmen dünner freitragender poröser Membranen, aufgezogen auf ein Elektronenmikroskopienetzchen mit 100 µm weiten Fenstern. Die kleine Beschädigung in (a) (weißer Pfeil) verdeutlicht den Unterschied zwischen einem überdeckten und einem nichtüberdeckten Bereich. Der Einschub in (b) ist eine Ansicht der gleichen Membran von der Unterseite. c: Hochauflösende SEM-Aufnahmen in Seitenansicht von einer porösen Membran auf einem Glimmerplättchen. d: Transmissionselektronische Aufnahme einer freitragenden porösen Membran [57].

Die entstandenen Poren gehen durch die gesamte Membran und haben eine nahezu symmetrische Struktur, wie auch in den elektronenmikroskopischen und transmissionselektronischen Aufnahmen (Abbildung 2-32) zu erkennen ist.

Bemerkenswert ist hier nicht zuletzt, dass die ermittelten Porenweiten von 250 – 300 nm größer sind, als die Membrandicke, welche etwa 150 nm beträgt. Die entstandenen Membranen könnten für auf Größe basierende Trennungen geeignet sein, entsprechende Nachweise stehen jedoch noch aus.

2.2.2.7 Membranen mit Supramolekularen Kanälen

Beginn *et al.* präsentierten im Jahr 2000 ein Konzept für die Eingliederung funktioneller Kanäle in dickere Filme [62]. Bei den funktionalen Kanälen handelt es sich um lange, feste zylindrische Aggregate, die durch Selbstorganisation von niedermolekularen Amphiphilen entstanden sind. Um einen Transport durch die Zylinder zu ermöglichen, sollten diese im Inneren über funktionale Rezeptoren verfügen. Hierzu werden Stapel von Kronenether aufgrund ihrer Polarität und Alkalimetallselektivität verwendet. Im Detail bildet das 2-Hydroxymethyl-[1,4,7,10,13-pentaoxabenzocyclopentadecane]-3,4,5-tris[4-(n-dodecyl-1-oxy)benzyloxy]-benzoate (DOBO-B-CE) supramolekulare Säulen aus, in denen die Kronenetherstapel eingelagert sind und so Ionenkanäle bilden. Die Zylinder werden apolar in ein Methacrylatharz eingebracht. Da die DOBOB-CE Zylinder nicht chemisch mit der Matrix vernetzt sind, können sie aus der Membran ausgelaugt werden. Durch Ionenselektivitätsmessungen kann die Existenz der Ionenkanäle nachgewiesen werden

2.2.2.8 Kompositmembranen aus Oberflächenproteinen von Bakterien

Schon Ende der 80'ger Jahren verzeichneten M. Sara und U.B. Sleytr vom Zentrum für Ultrastrukturforschung an der Universität für Bodenkultur in Wien erste Erfolge bei der Entwicklung neuer Kompositmembranen, bestehend aus einer Mikrofiltrationsmembran als Stützmembran mit verschiedenen Porendurchmessern und dem Zelloberflächenprotein von Bakterien als selektive Trennschicht [63, 64]. Vorhergegangene Untersuchungen zeigten, dass es sich bei diesem Zelloberflächenprotein um ein monodisperses Protein handelte, welches in dieser Form seiner Zeit noch nicht synthetisiert werden konnte. Die Gewinnung dieses Proteins erforderte die gesonderte Aufzucht von Bakterienkulturen und das recht umständliche Abtrennen des Proteins von der Bakterienoberfläche. Dieses Protein wurde dann aus einer wässrigen Lösung in einer Druckkammer auf die Trägermembran übertragen. Die Fixierung des Proteins erfolgte durch Denaturieren von 0.5%iger Glutaraldehydlösung. Die besagten Proteine stellen schon an der Zelloberfläche eine Schicht dar, die durch Selbstorganisation isoporös ist und deren Poren Durchmesser im Bereich unter 10 nm besitzen. Der Durchmesser der Poren ist abhängig vom Protein und somit abhängig vom Bakterium. Aufgebracht auf eine Trägermembran findet *in situ* eine Selbstorganisation der Proteine statt und die entstehende Schicht ist ebenfalls isoporös. Das Besondere dieser Kompositmembran ist ihre sehr scharfe Trennkurve. So konnte hier beispielsweise bei einer Kompositmembran, die mit Zellwandproteinen des *Bacillus stearothermophilus* auf verschiedenen Mikrofiltrationsmembranen herge-

stellt wurde, nachgewiesen werden, dass Moleküle wie Myoglobin und Carbon Anhydrase mit Molekulargewichten von 17000 g/mol und 30000 g/mol die Membran passieren können, während Ovalbumin mit 43000 g/mol und Bovine Serum Albumin (BSA) mit 67000 g/mol von dieser vollständig zurückgehalten werden. Der enorme Aufwand bei der Zucht der Bakterien und der Gewinnung des entsprechenden Zellwandproteins stellt die Forschung hier vor Probleme. Die Suche nach alternativen Polymeren, die selbstorganisierende Eigenschaften über Mikrophasenseparation aufweisen und die gezielte Kontrolle dieser Mikrophasenseparation zeigen, ist Inhalt vielfältiger Forschungsarbeiten.

2.2.2.9 Verwendung von Blockpolymeren zur Membranherstellung

Durch die Forschungsergebnisse der letzten Jahre ist es heute möglich, gezielt Blockpolymere zu synthetisieren und auch die Eigenschaften der verschiedenen Polymerblöcke zu kombinieren. Diese neu entwickelten Werkstoffe öffnen die Tür für neue Bottom-Up Strategien, um maßgeschneiderte Membranen herzustellen.

Gezielte Phasenseparation bei Polystyrol-block-poly(4-vinylpyridin)

Peinemann *et al.* berichten über die Synthese und Charakterisierung des Diblockpolymers Polystyrol-block-poly(4-vinylpyridin), PS-b-P4VP, das in der Lage ist, einen Film zu bilden, der aus zwei verschiedenen organisierten Ebenen besteht [43]. An der Oberfläche zeigt dieser Film eine etwa 200 – 300 nm dicke Schicht von aufrecht stehenden Zylindern. Die darunterliegende, mikrophasenseparierte Struktur besitzt eine schwammartige Struktur im Mikrometernstabsstab und wird durch Phasenseparationsprozesse geformt [41, 65-67]. Die Bildung der Superstruktur in dem lösungsbeschichteten Blockpolymerfilm wird durch Kontakt mit einem Nichtlösemittel vor der vollständigen Durchtrocknung hervorgerufen und so die Phasenseparation induziert. Das Nichtlösemittel, bezogen auf das Polymer, ist komplett mischbar mit dem Polymerlösemittel. Aus diesem Grund kann ein schneller Austausch des Lösemittels durch das Nichtlösemittel erfolgen. PS-b-P4VP fällt aus und die gewünschte "integral-asymmetrische" Polymeranordnung entsteht.

Die polymerreiche Phase formt die poröse Matrix, wohingegen die polymerarme Phase zu Poren führt [68]. Nach dem Entfernen des asymmetrischen Films aus dem Fällbad und Trocknen des Films, wird die geordnete Struktur an der Oberfläche integraler Bestandteil des Gesamtfilms und von der mechanisch stabilen und hochporösen Unterstruktur gestützt. Kritischer Parameter, um eine solche Struktur zu erhalten, sind die Zusammensetzung der Beschichtungslösung, im speziellen der Anteil von leicht flüchtigen Lösemitteln, die Verdunstungszeit vor dem Fällbad und die Zusammensetzung des Fällbades.

Das über sequentielle anionische Polymerisation [69, 70] hergestellte Polymer gehört zur Klasse der nicht ionischen, amphiphilen Systeme. Die hohe Polarität des P4VP und der hohe Grad dipolarer Polarisierung, führen zu starken Abstoßungen zwischen den Polystyrol und den P4VP Blöcken. Der Wechselwirkungsparameter, χ von PS-b-P4VP, übersteigt die Größe jedes anderen nicht ionischen Systems um mehrere Größenordnungen [71]. Dies erklärt die starke Segregation von PS-b-P4VP Diblockcopolymeren und die Kontrolle der Morphologie

Grundlagen

im Bulkmaterial durch die Länge der Polymerketten im Block. Nach Berechnungen der Molekularfeldtheorie wird bei einer Volumenfraktion von P4VP von 0.12 bis 0.31 eine hexagonal gepackte Anordnung von P4VP Zylindern erwartet, die in der Polystyrolphase eingebettet ist [72]. Durch Änderungen der Mischungsverhältnisse kann die Morphologie des Systems verändert werden. Ebenfalls können supramolekulare Komponenten, wie amphiphile Gastmoleküle, mit nanoskopischen zylindrischen aufrecht stehenden Kanälen in dünnen Filmen hergestellt werden, die durch anschließende Extraktion zu Filmen mit geordneten Nanoporen führen [73, 74].

Durch REM Aufnahmen lassen sich die für Phaseninversionsmembranen typische, nicht geordnete, poröse Strukturen erkennen, die mit einer Schicht von 200-300 nm Dicke bedeckt sind. Diese Schicht besitzt eine hoch geordnete Struktur mit zylindrischen Poren, die senkrecht zur Oberfläche stehen. Aufgrund der höheren Verträglichkeit zwischen P4VP und Wasser, verglichen mit Polystyrol und Wasser, ist davon auszugehen, dass die schwammartige Struktur immer von einer P4VP Schicht bedeckt ist [75].

Vergleicht man diese Methode mit anderen „state-of-the-art“ Techniken, um Membranen auf Basis von Blockcopolymeren mit einer regulär geordneten Barrierschicht herzustellen [76], eröffnet diese Methode einen neuen und einfachen Weg, Trennmembranen mit Porendurchmessern im Mesoporenbereich herzustellen. Ein Up-scale dieses Herstellungsprozesses sollte einfach sein, da die Strukturbildung der Membran weniger als 30 Sekunden benötigt, wenn man vom Wasch- und Trockenprozess absieht. Weiterhin ermöglichen es diese Membranen, spezifische Funktionalitäten durch nachgeschaltete Prozessschritte zu erhalten. Hierdurch wird der Weg für verschiedene Applikationen basierend auf denselben Ausgangsmembranen geebnet.

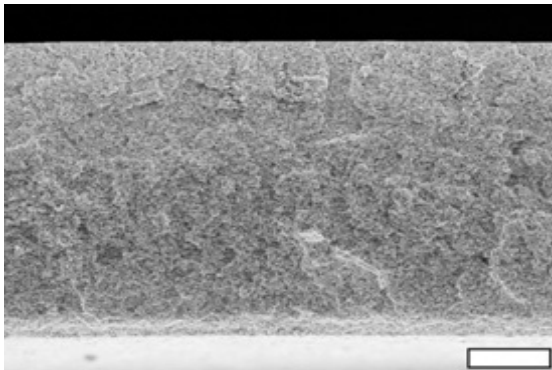


Abbildung 2-33: Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme der PS-b-P4VP Membran; Balken = 20 µm [43].

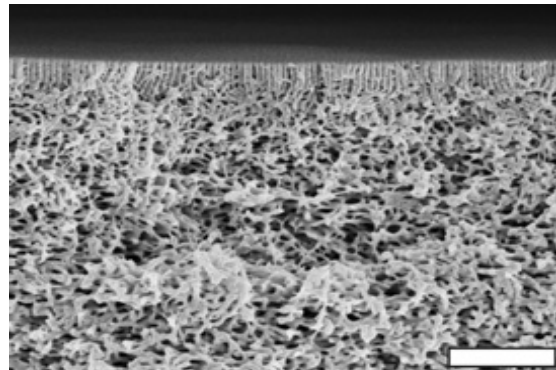


Abbildung 2-34: Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme der PS-B-P4VP Membran; Balken = 1 µm [43].

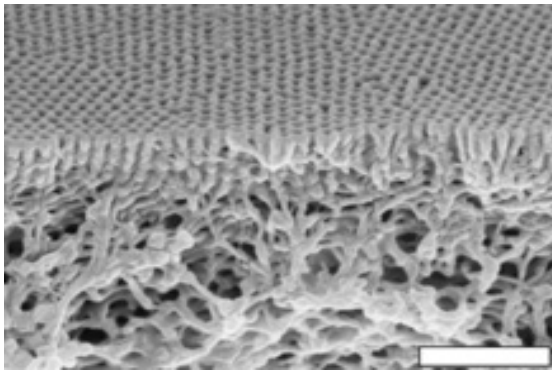


Abbildung 2-35: Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme der PS-b-P4VP Membran; Balken = 0.5 μm [43].

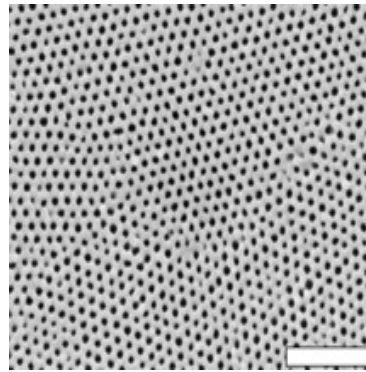


Abbildung 2-36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der PS-b-P4VP Membran; Balken = 0.5 μm [43].

Die erkennbaren, hochsymmetrischen Strukturen sind bei äquilibrierten Blockcopolymerfilmen in vielen Veröffentlichungen zu finden (z.B. [77]), stellen jedoch bei Phaseninversionsmembranen eine Seltenheit dar.

Nanoporöse Membranen zur Filtration von Viren

Ein erster Durchbruch auf dem Gebiet der Kompositmembranen gelang im Jahr 2006 der Arbeitsgruppe von Yang *et al.* aus Korea [76]. Die von ihnen hergestellten und analysierten Membranen bestehen aus einer dünnen nanoporösen Schicht eines Blockcopolymer-Templats auf einer Mikrofiltrations- Stützmembran, die der mechanischen Stabilität dient. Bei dem verwendeten Polymer handelt es sich um eine Mischung aus dem Copolymer Polystyrol-block-poly(methylmethacrylat) (PS-b-PMMA), mit zylindrischen Mikrodomänen von PMMA, einem System, das schon hinreichend untersucht wurde [78]. Die obere Schicht, die eine Dicke von etwa 80 nm besitzt, besteht aus PS-PMMA, mit zylindrischen Mikrodomänen von PMMA und wurde auf der etwa 100 nm dicken Siliziumdioxidschicht eines Siliziumwafers hergestellt. Anschließend wurde die Siliziumdioxidschicht unter Verwendung einer HF-Lösung aufgelöst. Der Polymerfilm, der auf der Oberfläche der Lösung schwimmt, wurde auf eine Polysulfon (PSU) Mikrofiltrationsmembran übertragen. Die mechanische Integrität von Film und Support wird durch Adhäsionskräfte verursacht. Aus dem Film lässt sich das PMMA Homopolymer, aus dem die zylindrischen Mikrodomänen bestehen, gezielt herauslösen. Somit entsteht der poröse Trennfilm mit Poren, die den Dimensionen der zylindrischen Domänen entsprechen. Diese Membran zeigte zwei besondere Eigenschaften, die weder bei einer vergleichbaren anodisierten Aluminiumoxidmembran noch bei einer ionenstrahlgeätzten Membran aus Polycarbonat gemeinsam auftauchten. Sie zeigten einen hohen transmembranen Fluss, kombiniert mit einem hohen Rückhaltevermögen für die Testsubstanz, einen HRV 14 Virus.

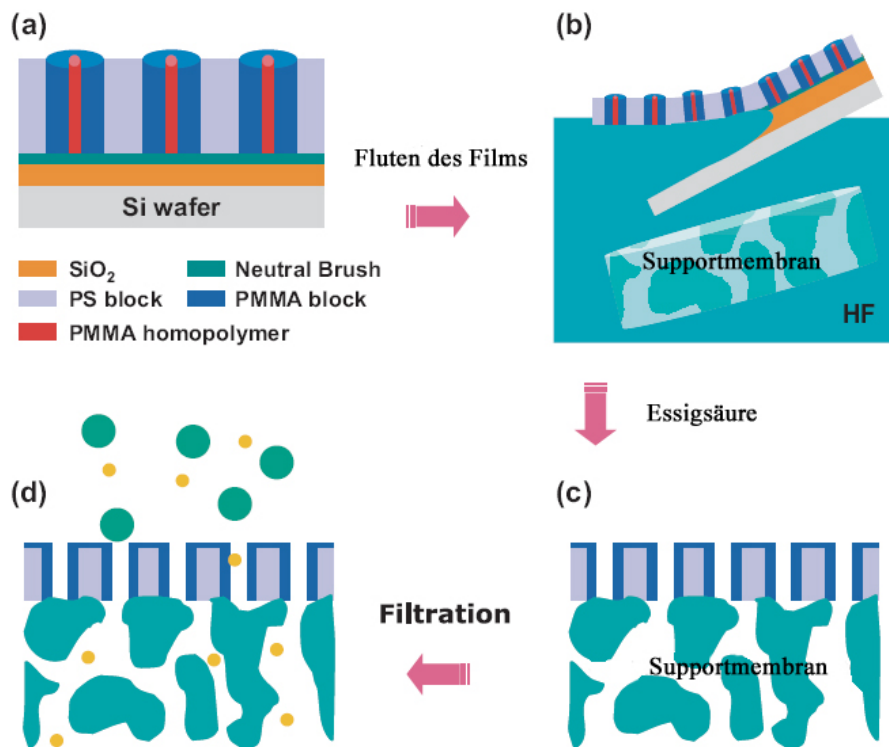


Abbildung 2-37:

Schematische Beschreibung der Herstellung von asymmetrischen nanoporösen Membranen und dem Filtrationsexperiment [76].

Auch wenn die hier gezeigte Membran einen Durchbruch im Bereich der Kompositmembranen darstellt, so ist der zweite Schritt des Herstellungsprozesses durch die Verwendung von HF zum Ätzen des Siliziumdioxids mit Gefahren für Mensch und Umwelt verbunden und somit umständlich. Weiterhin ist bei dieser Membran nicht die Möglichkeit einer Schaltung der Poren gegeben.

Polymere zur Mikrophasenseparation

Im Arbeitskreis für Physikalische Chemie 2 in Bayreuth ist im Rahmen der Dissertation von S. Ludwigs eine Forschungsarbeit mit alternativen Polymeren durchgeführt worden. Diese Polymere zeigen selbstorganisierende Eigenschaften über Mikrophasenseparation, die sich gezielt kontrollieren lassen. Schon im Rahmen ihrer Diplomarbeit synthetisierte S. Ludwigs eine Serie monodisperser Poly(styrol)-block-Poly(vinylpyridin)-block-Poly(tertiärbutylmetacrylat) Triblockterpolymere (PS-b-P2VP-b-PtBMA), bei denen sie die Länge der ersten zwei Blöcke konstant hielt und die Länge des dritten Blocks über lebende anionische Polymerisation veränderte. Die Terpolymere wurden zu Filmen der Stärke bis etwa 100 nm auf Siliziumoberflächen aus einer Chloroformlösung durch Spin-Casting aufgetragen. Ludwigs leitete über diese Terpolymerschichten nun einen definierten chloroformbeladenen Stickstoffstrom in einer Äquilibrierkammer und beobachtete eine Mikrophasenseparation der Polymerblöcke [77]. Abhängig von den Längen der einzelnen Blöcke und somit dem entsprechenden Anteil an hydrophilen bzw. hydrophoben Polymerbestandteilen sowie der Konzentration des Chloro-

forms im Gasstrom und der Behandlungsdauer, war es ihr möglich, Phasendiagramme über ihre Polymere zu erstellen und Punkte im Dreiecksdiagramm des ABC Terpolymers bestimmten Morphologien zuzuordnen. Die von ihr beobachteten Morphologien sind unter den beschriebenen Bedingungen für dieses Polymer nur im dünnen Film charakteristisch. Hier traten zusätzlich zu den Wechselwirkungsparametern zwischen den Polymerblöcken Grenzflächeneffekte durch die Grenzfläche des Polymerfilms zum Trägermaterial, hier Silizium bzw. Siliziumdioxid, und der Grenzfläche Polymerfilm/Luft bzw. Polymerfilm chloroformbeladener Stickstoffstrom, auf. Der apparative Aufbau der Äquibrieranlage erlaubte weiterhin das „Einfrieren“ der entstandenen Morphologien durch direkte Eliminierung des Chloroforms aus dem Stickstoffstrom und hiermit die Untersuchung der Strukturen auch nach dem Äquibrierprozess mit weiteren Untersuchungsmethoden wie Raster- Kraft und Raster-Elektronenmikroskopie.

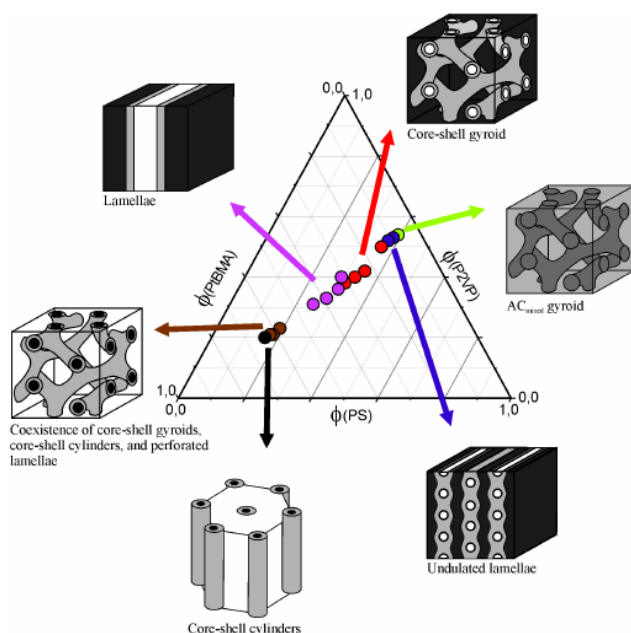


Abbildung 2-38: Dreiphasendiagramm des Triblockterpolymers Poly(styrol)-block-poly(2-vinylpyridin)-block-poly(*tert*-butylmethacrylat)PS-b-P2VP-b-PtBMA. [77, 79] Die Farbkodierung entsteht durch Färbung mit RuO₄. Schwarz: Poly(styrol); Grau: Poly(2-vinylpyridin); Weiß: poly(*tert*-butylmethacrylat).

Weiterhin gelang es Ludwigs nach der Strukturbildung einen der Polymerblöcke, den Block Poly(*tert*-butylmethacrylat) durch Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 254$ nm zu depolymerisieren. Durch die Depolymerisation entstanden somit Fehlstellen im Film, die exakt der Form des entfernten Polymerblocks entsprachen.

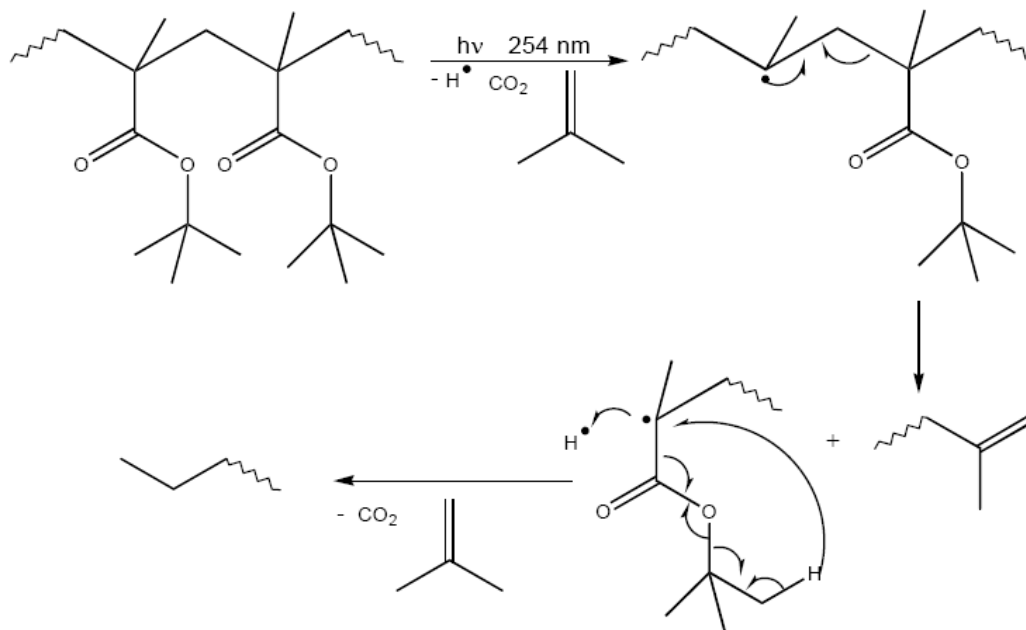


Abbildung 2-39: Mechanismus der Depolymerisation von Poly(*tert*-butyl methacrylat).

Somit erhielt sie eine poröse Netzwerkstruktur, bestehend aus Block-Polystyrol und Block Poly(2-vinylpyridin).

Betrachtet man Struktureinheiten wie die core-shell Zylinder oder die gyroidalen Strukturen in Abbildung 2-38, so fällt auf, dass diese Strukturen im Film einer Membran ähneln. Wenn es darüber hinaus möglich ist, wie in diesem Fall, einen Block wie den TBMA Block gezielt abzubauen, erhält man eine Membran mit einer Dicke von nur einem zehntel Mikrometer. Da die Filme mit einer Dicke kleiner 100 nm jedoch schwer zu handhaben sind und für membran-typische Experimente, wie Filtration oder Diffusion, mechanisch nicht stabil genug sind, ist eine Überführung der Filme auf eine stabile Trägermembran mit bekannten Membrankennnda-ten sinnvoll. Der Charme einer solchen Kompositmembran besteht nicht zuletzt darin, dass die Wandungen der Porenstruktur in der Trennschicht aus einem pH-responsiven Polymer, dem Poly(2-Vinylpyridin), bestehen. Die Poren der Trennschicht sind isoporös mit Durch-messern zwischen 3 nm und 12 nm, maßgeschneidert durch Blocklängen und Äquilibrierbe-dingungen und weiterhin über den pH-Wert im Durchmesser reversibel modifizierbar. In den Grenzfällen lassen sich die Membranporen so öffnen und schließen.

2.2.2.10 Zusammenfassung - aktuelle Membransynthesen

Als Fazit zu diesem Abschnitt lässt sich festhalten, dass große wissenschaftliche Anstrengun-gen unternommen werden, spezielle nanoporöse Membransysteme zu entwickeln. Es ist je-doch nach wie vor nicht möglich, das gesamte Spektrum der Membrantrennung mit Bottom-Up oder Top-Down Methoden abzudecken. Ein sehr viel versprechender Ansatz, Trennungen und Flüsse bei Membranverfahren zu optimieren bzw. deren Selektivität zu erhöhen, kann durch die Verwendung der Selbstorganisationseigenschaften von Polymerfilmen entwickelt werden.

3 Gegenstand dieser Arbeit und Zielsetzung

3.1 Zielsetzung und durchzuführende Aufgabe

Ziel dieser Arbeit war es, Methoden für die Herstellung und Charakterisierung von Kompositmembranen zu entwickeln, deren polymere Trennschicht eine Dicke bis unter 100 nm besitzt. Diese Kompositmembranen sollten eine scharfe Trenngrenze für den Größenausschluss besitzen und schaltbar sein. Hierzu war in erster Instanz die Charakterisierung geeigneter Trägermembranen erforderlich. Bei der Suche nach geeigneten Trägermembranen standen etablierte ionenstrahlgeätzte Poly(ethylenterephthalat) Membranen mit unterschiedlichen Porendurchmessern und unterschiedlicher Dicke im Vordergrund. Die Charakterisierung dieser Membranen erfolgte mit membrantypischen Charakterisierungsmethoden wie Diffusionsmessungen, Permporometriemessungen und anderen.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Polymeren handelte es sich um Triblockterpolymere, die von F. Schacher am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II an der Universität Bayreuth synthetisiert wurden. Weiterhin wurde mit einem Blockpolymer gearbeitet, das von C. Corten an der Technischen Universität Dresden in der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften „Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie, MTC1“ synthetisiert wurde. Dieses Polymer bildet nach erfolgter Vernetzung in wässrigen Lösungen eine Hydrogelstruktur aus. Aufbauend auf den in 2.2.2.9 beschriebenen Ergebnissen von S. Ludwigs sollte das in Bayreuth synthetisierte Polymer, das vergleichbare Eigenschaften wie SVT aufweist, als dünner Film präpariert werden. Dieser Polymerfilm war über vorgegebene Äquilibrierbedingungen so zu orientieren, dass durch Mikrophasenseparation membranähnliche Strukturen ausgebildet wurden. Durch die Polymerwahl, die Äquilibrierbedingungen und durch das Auslösen einer der Polymerblöcke, sollte der Polymertrennfilm Porendurchmesser zwischen 2 und 20 nm und eine einheitliche Größenverteilung besitzen. Der präparierte Polymerfilm war im Weiteren auf die Trägermembran zu übertragen und, falls notwendig, auf dieser zu fixieren. Die angefertigten Kompositmembranen waren erneut membrantypisch zu charakterisieren und auf Schaltbarkeit durch externe Stimuli, wie pH-Wert oder Temperatur zu untersuchen.

Hierzu war eine Auslegung der membrantypischen Charakterisierungsmethoden auf Membranen mit einem Durchmesser von etwa 10 mm vorzunehmen, da zum jetzigen Zeitpunkt keine größeren orientierten Flächen untersucht wurden [77].

Mit dem an der TU Dresden synthetisierten Blockpolymer sollten ebenfalls Filme im Bereich von 100 nm bis 400 nm auf Wafern angefertigt werden und ein Verfahren entwickelt werden, diese Filme auf die Stützmembran zu übertragen. Die membrantypischen Eigenschaften der Kompositmembranen sollten speziell auf eine mögliche pH-Schaltbarkeit untersucht werden.

3.2 Verwendete Polymere

3.2.1 Triblockterpolymer

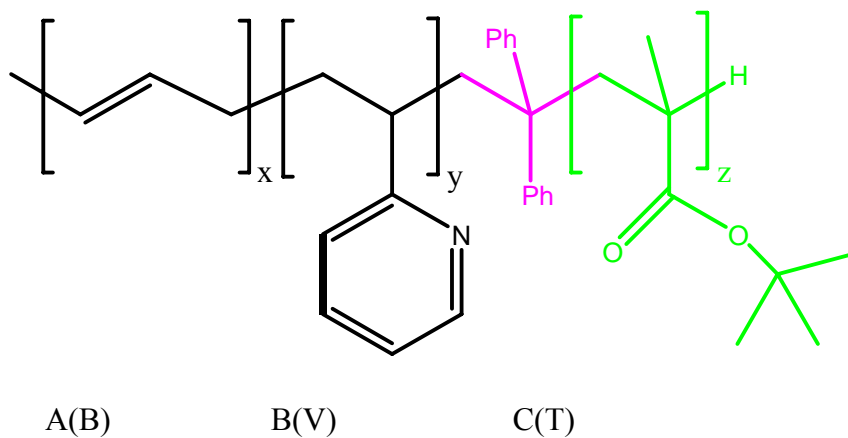


Abbildung 3-1:

Triblockterpolymer: Polybutadien-block(polyvinylpyridin)-block(*tert*-butylmethacrylat), BVT.

Um die Vernetzung im Film durchführen zu können, ohne dass ein vorzeitiger Abbau der *tert*-Butylmethacrylat eintrat, war eine Belichtung bei einer Wellenlänge notwendig, die deutlich über 258 nm lag. Dies wurde durch einen Filter erreicht, der nur Licht mit Wellenlängen größer 325 nm passieren ließ. Zusätzlich enthielt das Polymer als Photoinitiator 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid (Lucirin TPO).

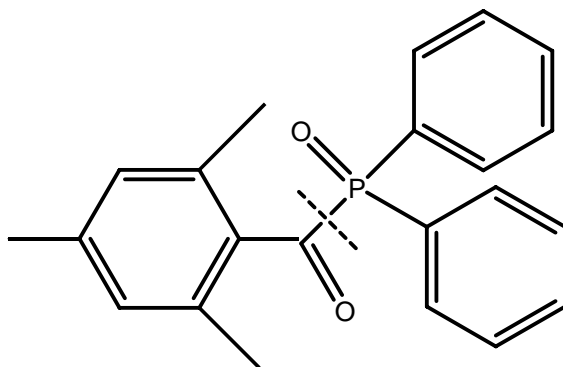


Abbildung 3-2: Lucirin TPO (2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid).

Das Terpolymer bestand aus den drei Polymerblöcken, Polybutadien (B), Poly(2-vinylpyridin) (V) und Poly(*tert*-butylmethacrylat) (T), abgekürzt BVT. Die maßgeschneiderten Triblockpolymere wurden durch lebende anionische Polymerisation hergestellt (vergleiche 2.1.2.2). Herstellung und Charakterisierung des Polymers geschahen in Bayreuth. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit zwei unterschiedlichen Kompositionen des Polybutadien-block-poly(2-vinylpyridin)-block-poly(*tert*-butyl methacrylat), BVT, gearbeitet. Unterschiede dieser Polymere bestehen im Molekulargewicht und in den Längen der vorhandenen Polymer-

Gegenstand dieser Arbeit und Zielsetzung

sequenzen. Diese Parameter haben einen entscheidenden Einfluss auf das Lösungsverhalten des Polymers und auf eine Orientierung der Polymerblöcke in dünnen Filmen. Die zwei verwendeten Kompositionen werden im Folgenden mit den Kurzformen BVT 2-6 und BVT 43 bezeichnet und haben die Zusammensetzung:

BVT 2-6: $B_{30}V_{14}T_{56}^{141}$ PI = 1.03

BVT 43 $B_{14}V_{18}T_{68}^{165}$ PI = 1.02

PI = Polydispersitätsindex

Tiefgestellte Indices stehen hier für den prozentualen Massenanteil der entsprechenden Polymersequenz am Gesamtpolymer. Hochgestellte Indices geben das Molekulargewicht des Polymers in kDa bzw. in kg/mol wieder.

3.2.2 Blockcopolymer

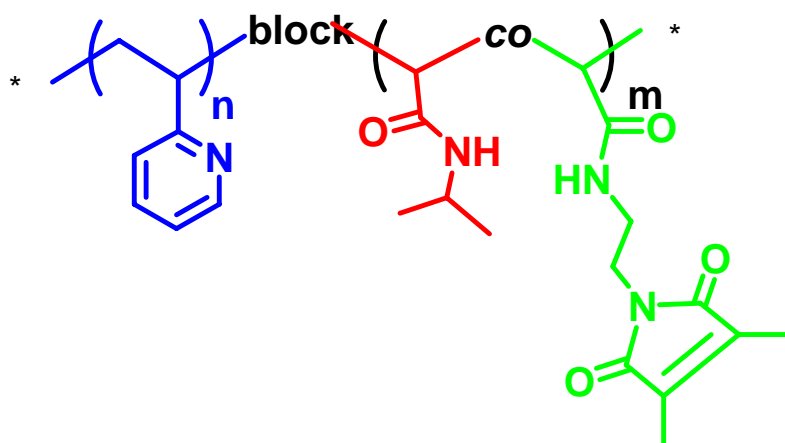


Abbildung 3-3: $P(2VP)_{71}$ -block- $(P(NIPAAm-co-DMIAAm))_{801}^{5,2}$ Molmasse: 34500.

Das verwendete Blockcopolymer aus Dresden bildete in wässrigen Lösungen ein multisensitives Hydrogel. Es bestand aus den beiden Blöcken Poly(2-vinylpyridin) und Poly(*N*-isopropylacryamid-co-dimethylmaleinimid). Das Attribut multisensitiv zielt hier direkt darauf ab, dass zwei der drei verwendeten Monomereinheiten, die zum Aufbau des Polymers verwendet wurden, sensitive Eigenschaften besaßen. Bei den beiden Monomeren handelte es sich um NIPAAm, welches, wie unter 2.1.6.2 beschrieben, eine temperaturabhängige Schaltbarkeit ermöglicht und um P2VP, welches, wie unter 2.1.6.1 beschrieben, ein pH abhängiges Schalten ermöglicht [34]. Die Synthese des Polymers erfolgte über Nitroxide Mediated Radical Polymerisation (vergleiche 2.1.1.4).

Auch bei diesem Polymer war eine Nachvernetzung möglich. Hierzu wurde der Polymerfilm auf dem Wafer 60 Minuten unter einem Filter belichtet, der Licht mit einer Wellenlänge größer 325 nm passieren ließ. Durch den Belichtungsprozess wurden die Wafer auf eine Temperatur von etwa 60°C erwärmt. Die zur Nachvernetzung verwendeten Doppelbindungen befanden

Gegenstand dieser Arbeit und Zielsetzung

den sich in der Dimethylmaleinodoacrylamid-Komponente und waren nur einer Photoinitiierten 2+2 Cycloaddition zugänglich.

Zur Sensibilisierung der Reaktion war dem Polymerlösung Thioxanthon zugegeben worden.

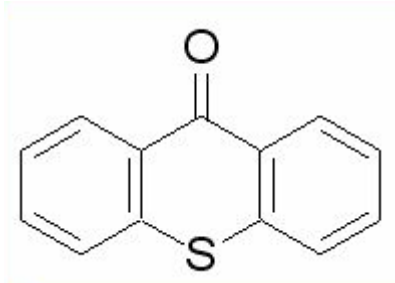


Abbildung 3-4: Struktur von Thioxanthon.

4 Experimente

4.1 Lichtmikroskopie

Prinzip

Die direkte lichtmikroskopische Betrachtung und Dokumentation der hergestellten Filme stellte eine sehr gute Charakterisierungsmethode dar, um Informationen über die Homogenität der Filme, aber auch über den Zustand von Membranen zu erlangen. Da hierzu eine Probenpräparation nicht erforderlich war, standen betrachtete Proben auch für weitere Charakterisierungsmethoden und für eine Weiterbehandlung zur Verfügung. Da die Proben nicht im Durchlichtmikroskop durchstrahlt werden konnten, wurde hier auf die Auflichtmikroskopie zurückgegriffen. Hier wurden betrachtete Proben nicht durchstrahlt, sondern aus der Richtung des Objektivs, bzw. durch das Objektiv selbst, beleuchtet. In dem hier verwendeten Mikroskop wurde Licht durch die Leuchtfeldblende hindurch in einen Bereich geleitet, in dem Farb- und Reduktionsfilter eingesetzt werden konnten. Nach Passieren der Aperturblende des Kondensors trifft das Licht allgemein auf einen halbdurchlässigen Spiegel, der den größten Anteil des Lichts in Richtung des Objektivs umlenkt. Das Objektiv fokussiert das Licht auf das Objekt, von dem es reflektiert wird und das Objektiv erneut durchläuft. Nach wiederholtem Passieren des halbdurchlässigen Spiegels, wird das Licht in Richtung der Okulare umgelenkt und trifft nach diesem die Netzhaut des Betrachters [80]. Das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen wird neben der numerischen Apertur von Objektiv und Kondensor auch von der Wellenlänge des Lichtes beeinflusst. Da hier mit sichtbarem Licht, also bei Wellenlängen zwischen 400 und 800 nm gemessen wurde, war eine Abbildung von Strukturen kleiner als 400 nm nicht möglich. Die Poren einer der verwendeten Poly(ethylenterephthalate) (PET) sollten laut Herstellerangabe einen Durchmesser von 400 nm besitzen. Da der effektive Porendurchmesser der Membran noch größer war, ließen sich diese Poren auch im Lichtmikroskop sichtbar machen.

Um zur besseren Sichtbarkeit den Kontrast der Membranporen zum Membranmaterial zu erhöhen, wurden die Poren mit Wasser gefüllt. Wasser unterscheidet sich im Brechungsindex vom Membranmaterial. Durch die Unterschiede der Brechungsindices von Wasser mit $n_D^{20} = 1,3329$ und PET mit $n_D^{20} = 1,58 - 1,64$ lassen sich Wasser und PET im Lichtmikroskop unterscheiden. Polybutadien besitzt den Brechungsindex $n_D^{20} = 1,500$. Daher bestand auch die Möglichkeit, mit Wasser gefüllte Membranporen unter einem nur 100 nm dicken BVT Film zu erkennen.

Durchführung

Zum Betrachten der Polymerfilme auf den Wafern wurden diese auf dem Objektisch abgelegt. Auf die Verwendung von Farb- und Reduktionsfilter wurde verzichtet. Die Proben konnten sowohl durch das Okular, als auch mit Hilfe einer Digitalkamera, am Monitor eines PC beobachtet werden. Hierdurch wurde ebenfalls die Direktaufnahme der betrachteten Bilder ermöglicht.

Experimente

Auch die zu betrachtenden Membranen wurden auf dem Objektisch abgelegt. Um den Kontrast zwischen Membranporen und Polymermaterial zu erhöhen, wurden die Membranporen mit Wasser gefüllt. Zum Füllen der Membranporen mit Wasser gibt man lediglich einen Tropfen (etwa 40 μL) auf den Rand der betrachteten Membran. Durch Kapillarkräfte gelangt das Wasser unter die Membran und in die Poren. Beim Betrachten der Kompositmembranen waren die Membranen feucht zu halten, um eine Beschädigung der Kompositstruktur durch ein Zusammenziehen des Polymerfilms beim Trocknen zu vermeiden.

4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Prinzip

Beschleunigte Elektronen besitzen eine sehr viel kleinere Wellenlänge als sichtbares Licht. Da die Auflösung eines Mikroskops durch die Wellenlänge begrenzt ist, können mit einem Elektronenmikroskop im Gegensatz zum Lichtmikroskop auch Strukturen abgebildet werden, die in den Dimensionen weniger Nanometer liegen. Hier werden als Linsen keine optischen Geräte verwendet, sondern Elektronenlinsen, in denen die Elektronenstrahlen durch inhomogene elektrische oder magnetische Felder abgelenkt werden. Der Strahlengang ist vergleichbar mit denen der optischen Systeme. Voraussetzung für eine sehr gute Auflösung mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) war unter anderem die Leitfähigkeit der Proben. Auch nicht leitende Proben können im REM betrachtet werden, wenn sie mit einer sehr dünnen Schicht eines leitfähigen Materials beschichtet sind. Bei der Elektronenmikroskopie muss sich die Probe im Vakuum befinden, da ansonsten Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Gas- oder Flüssigkeitsmolekülen auftreten würden [81].

Um die PET Membranen im REM betrachten zu können, waren diese durch Kathodenzerstäubung (engl. Sputtern) von Gold auf der Oberfläche leitfähig zu machen. Bei dieser Methode aus dem Bereich der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. physical vapor deposition, PVD), die nur im Vakuum durchgeführt werden kann, wird die Probe zwischen zwei Elektroden gebracht und eine sehr hohe Spannung angelegt. In Abhängigkeit von der Stromstärke werden von der Anode Goldmoleküle zerstäubt, in Richtung Kathode beschleunigt und lagern sich auf der sich vor der Kathode befindlichen Probe ab. Die Dicke der Goldschicht auf der Probe ist abhängig von der Entfernung der Elektroden, der angelegten Spannung und Beschichtungsdauer. Durch das Besputtern mit Gold werden verschiedene Substrateigenschaften grundsätzlich verändert. Feuchte Membranen, oder aber Strukturen, die nur bei feuchten Membranen zu beobachten sind (wie auch gequollene Hydrogelstrukturen), werden durch das Anlegen des Vakuums zerstört. Der Beschuss mit Gold verändert die Oberfläche ebenfalls und kann ggf. die Oberfläche des Substrats schädigen. Weiterhin kann die betrachtete Probe durch die hohe Energie des Elektronenstrahls verändert oder sogar zerstört werden. Daher sind die im Rasterelektronenmikroskop betrachteten Proben kaum noch für Weiterbehandlungen zu gebrauchen.

Durchführung

Um die Membranen einer Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop zugänglich zu machen, wurden sie besputtert. Hier wurde mit einer Stromstärke von 18 mA binnen 60 Sekunden bei einem Elektrodenabstand von 30 mm eine Gold- Schichtdicke von etwa 12 nm aufgebracht. Durch die nun leitfähige Membranoberfläche konnten die Membranen im Rasterelektronenmikroskop betrachtet werden.

4.3 Permporometrie

Prinzip

Durch die Permporometrie, die auch unter der Bezeichnung Durchströmungsporometrie bekannt ist, lassen sich über Gasflüsse durch Membranen die Durchmesser der Membranporen bestimmen. Für den Transport des Gases durch die Membran sind hier nur durchgängige Poren von Interesse. Geschlossene oder einseitig verschlossene Poren bleiben bei der Methode unberücksichtigt [82]. Die Barrierewirkung der Membran ist direkt vom Porendurchmesser abhängig und daher für die Trenneigenschaften von Interesse. Je kleiner die Porendurchmesser in den durchgängigen Poren der modifizierten Membranen sind, umso besser kann die Membran als Barriere wirken.

Bei der Messung wird zunächst der druckabhängige Gasvolumenstrom eines Inertgases, wie N_2 , durch die zu untersuchende Membran aufgenommen.

Das Messprinzip beruht darauf, dass im zweiten Schritt eine benetzende Flüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung und einer fest / flüssig-Grenzflächenenergie, die kleiner ist als die fest / gasförmig-Grenzflächenenergie, in die Poren der Probe gefüllt wird und unter Anlegen einer Druckrampe wieder aus den Poren gedrückt wird. Diese Methode nennt man auch Liquid Displacement. Hierbei handelt es sich um einen spontanen Prozess, da es zu einer Abnahme der Grenzflächenenergie kommt. Ohne zusätzlichen Energieaufwand ist dieser Prozess nicht umkehrbar. Zum Öffnen der Membranporen muss das Gas die Energie auf das System Flüssigkeit / Pore ausüben, die erforderlich ist, um die Grenzflächenenergie der Flüssigkeit in den Poren von der niedrigeren fest / flüssig Grenzflächenenergie auf die fest / gasförmig Grenzflächenenergie zu erhöhen. Ist diese Energie erreicht, wird die Flüssigkeit aus den Poren gedrückt.

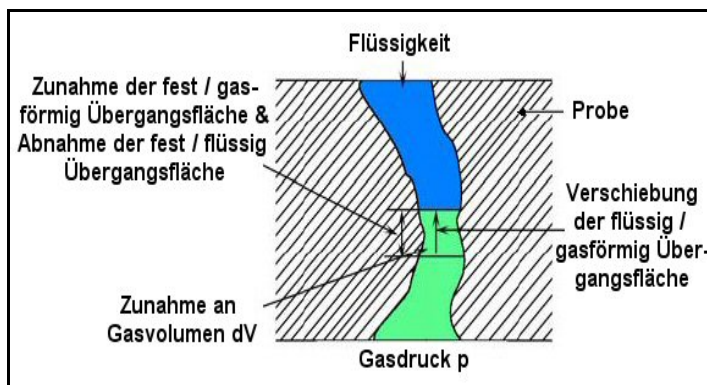


Abbildung 4-1: Verdrängung einer benetzenden Flüssigkeit in einer Pore [82].

Experimente

Über die Laplace-Gleichung lässt sich bestimmen, welcher Druck zum Öffnen der entsprechenden Poren erforderlich ist [83, 84].

$$\Delta P = \frac{4 \cdot \gamma_{lg} \cdot \cos \theta}{d_p} \quad \text{Formel 4-1}$$

mit

γ_{lg} = Grenzflächenenergie flüssig / gasförmig der Flüssigkeit (= Oberflächenspannung)

θ = Kontaktwinkel der Flüssigkeit

d_p = Porendurchmesser

Bei Flüssigkeiten, mit sehr geringem Kontaktwinkel, geht $\cos \theta$ gegen 1 und der Term vereinfacht sich zu:

$$\Delta P = \frac{4 \cdot \gamma_{lg}}{d_p} \quad \text{Formel 4-2}$$

Es folgt aus der Gleichung, dass bei sehr großen Porendurchmessern, also großem d_p , kleine Drücke zum Öffnen der Pore erforderlich sind. Der Differenzdruck ist der Druckunterschied, der bei den Messungen trocken / nass aufgezeichnet wird.

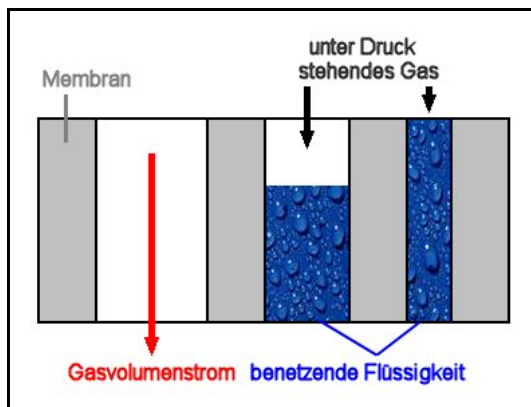


Abbildung 4-2: Prinzip der Durchströmungsporometrie [82].

In dem Augenblick, wenn die gesamte Flüssigkeit verdrängt ist, kommt es zum Gasvolumenstrom. Der zugehörige Δp wird gemessen und dieser Pore zugeordnet. Der gemessene Δp entspricht dann dem engsten Porendurchmesser der Pore.

Durchführung

In der Durchführung wurde zunächst der Gasfluss von N_2 durch die trockene Membran gemessen. Hierzu wurde die Membran mit einem Gesamtdurchmesser von 44 mm in die Probenkammer der Apparatur eingebaut, eine Druckrampe abgefahren und die Flüsse durch die Membran mit Hilfe des Rechners aufgezeichnet.

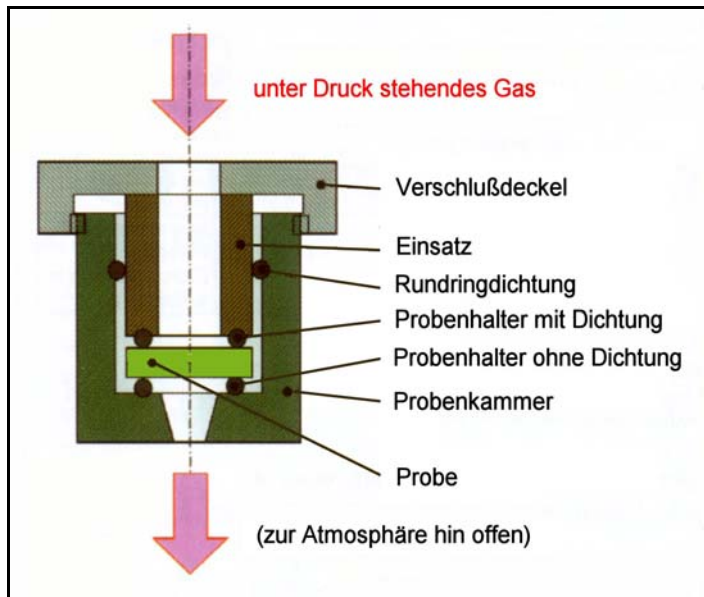


Abbildung 4-3: Schematischer Aufbau der Probenkammer im Durchströmungsporometer [82].

In die Probenkammer wurden entsprechend des Membrandurchmessers Dichtplatten eingesetzt. In dem hier verwendeten Fall wurde dadurch der effektive Membrandurchmesser von 44 mm auf 31 mm reduziert. Nach dem Trockenlauf wurden die Membranen aus der Probenkammer entfernt und mit 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen (Oberflächenspannung 16 dyn cm^{-1}) benetzt. Die benetzten Membranen wurden erneut in die Probenkammer eingebaut und einer Druckrampe ausgesetzt. Die Berechnung der Porendurchmesser und Porengrößenverteilung erfolgte über die Herstellersoftware und ergibt sich aus dem oben beschriebenen Zusammenhang [82].

Dem Ausgabeprotokoll lassen sich die Porendurchmesser und deren prozentuale Häufigkeiten entnehmen. Zur Berechnung des durchschnittlichen Porendurchmessers (D_D) multipliziert man die prozentuale Häufigkeiten ($H [\%]$) mit den Durchmessern ($D [\mu\text{m}]$). Die Produkte werden addiert und durch die Summe der Häufigkeiten (100 %) geteilt. Um die Standardabweichung vom Mittelwert zu errechnen, ermittelt man zunächst die Standardabweichung der Produkte aus Häufigkeit und Porendurchmesser. Diese teilt man durch die Summe der Häufigkeiten der Porendurchmesser (100%) und erhält so die Standardabweichung vom Mittelwert.

Experimente

4.4 Diffusionsmessung

4.4.1 Allgemeines Prinzip

Bei den hier bestimmten Diffusionskoeffizienten handelte es sich um effektive Diffusionskoeffizienten verschiedener Moleküle durch die Membran. Diese effektiven Diffusionskoeffizienten wurden verglichen mit der freien Diffusion der Moleküle, die sich nach Stokes-Einstein über Formel 4-5 errechnen lässt.

Den Diffusionsmessungen liegt das erste Fick'sche Gesetz zugrunde.

Ausgehend von

$$J = -D \cdot \frac{\Delta c}{d} \quad \text{Formel 4-3}$$

mit

D = Diffusionskoeffizient [m²·s⁻¹]

d = Dicke der Membran [m]

Δc = c_{feed} - c_{perm} [mol·L⁻¹]

J = Fluss [mol·s⁻¹]

gelangt man zu folgender Beschreibung des effektiven Diffusionskoeffizienten bei Membranen:

$$D_{eff} = - \frac{\Delta n \cdot d}{\Delta t \cdot \Delta c \cdot A \cdot \varepsilon} \quad \text{Formel 4-4}$$

Δt = Diffusionszeitraum [s]

A = Membranfläche [m²]

ε = Porosität der Membran []

Alle im Weiteren beschriebenen effektiven Diffusionskoeffizienten beziehen sich auf Formel 4-4.

Als Referenz zu den gemessenen effektiven Diffusionskoeffizienten der Dextrane durch die Membran, wurde die freie Diffusion der Dextrane in Lösung nach Stokes-Einstein berechnet und verglichen.

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta} \quad \text{Formel 4-5}$$

mit

D = Diffusionskoeffizient [m²·s⁻¹]

k = Boltzmannkonstante 1.38·10⁻²³ [J·K⁻¹]

T = Temperatur [K]

r = Hydrodynamischer Radius des Dextrans [nm]

η = dynamische Viskosität des Lösemittels [g·m⁻¹·s⁻¹]

Der zum Berechnen der freien Diffusion erforderliche hydrodynamische Radius ergibt sich aus dem hydrodynamischen Durchmesser der Moleküle. Bei der Verwendung von Dextranen ist dieser Durchmesser nach [85] und [86] abhängig vom Molekulargewicht. Ausgehend vom Molekulargewicht lassen sich so die hydrodynamischen Durchmesser, die hydrodynamischen Radien und schließlich der Diffusionskoeffizient ermitteln.

Bei den Diffusionsmessungen werden verschieden konzentrierte Lösungen unterschiedlich großer Moleküle gegen das entsprechende Lösemittel gemessen.

4.4.2 Allgemeine Vorgehensweise bei der Diffusionsmessung

Abhängig von dem zur Diffusion verwendeten Molekül wurde die Konzentration in den Zellen mit unterschiedlichen Methoden detektiert. Bei der Verwendung von Farbstoffen oder farbstoffmarkierten Dextranen erfolgte die Detektion über UV-Vis- oder Fluoreszenzspektroskopie. Zur Detektion nicht markierter Dextransgemische wurde die Gelpermeationschromatographie angewandt. Bei radioaktiv markierten Substanzen, wie in diesem Fall Ubiquitin, wurde zur Detektion der γ -Strahlung ein γ -Counter verwendet.

Bei den Diffusionsmessungen wurden immer Diffusionszellen mit dem in Abbildung 4-4 skizzierten Aufbau verwendet. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Diffusion war eine Temperierung der Diffusionszellen im offenen Wasserbad sinnvoll. Es wurde standardmäßig bei 20°C gemessen.

Die Membranen wurden in einer Spannvorrichtung zwischen der Zelle für die Ausgangslösung (Feed) und der Zelle mit dem reinen Lösemittel (Kontrollzelle, Permeat) fixiert. Beide Zellen wurden zeitgleich gefüllt. Hier war darauf zu achten, dass der Wasserstand in beiden Zellen identisch war, um einen Gradienten durch Unterschiede im hydrostatischen Druck zu vermeiden. Weiterhin wurden Konzentrationsdifferenzen innerhalb der jeweiligen Halbzelle durch Magnetrührer vermieden. Bei den Messungen wurde immer die gleiche Rührerdrehzahl eingestellt. Dies war erforderlich, da die Rührerdrehzahl einen entscheidenden Einfluss auf die Dicke des vor der Membran bestehenden laminaren Grenzfilmes hat. Unterschiede in den Dicken dieses Films bewirken eine Änderung der Diffusionsbarrieren und führen somit zu unterschiedlichen effektiven Diffusionskoeffizienten. Für die Charakterisierung der Trägermembran konnte auf vorhandenen Zellen im Arbeitskreis zurückgegriffen werden, die das Messen der Diffusion von Molekülen durch Membranen mit einem Durchmesser von 44 mm erlauben. Durch den Einbau der Membranen wurde der Durchmesser auf 41 mm reduziert. Somit betrug die effektiv gemessene Membranfläche 1320 mm². Die Volumina auf beiden Seiten der Halbzelle waren verschieden. Betrug das Volumen auf der Feedseite 180 mL, so war auf der Permeatseite, bei gleicher Füllhöhe, ein Volumen von 200 mL zu verzeichnen. Für die im Weiteren zu untersuchenden Kompositmembranen war eine Neuanfertigung der Diffusionszelle erforderlich, die die Diffusionsmessung durch Membranen mit einem Durchmesser von 12 mm ermöglicht. Einbaubedingt betrug der effektiv gemessene Durchmesser der Membran 9 mm, was einer effektiv untersuchten Membranfläche von 63.6 mm² entspricht. Auch hier waren die Volumina von Feedseite und Permeatseite verschieden. Bei glei-

Experimente

cher Füllhöhe betrug das Volumen der Feedseite hier 47.5 mL und das Volumen auf der Permeatseite 43.5 mL.

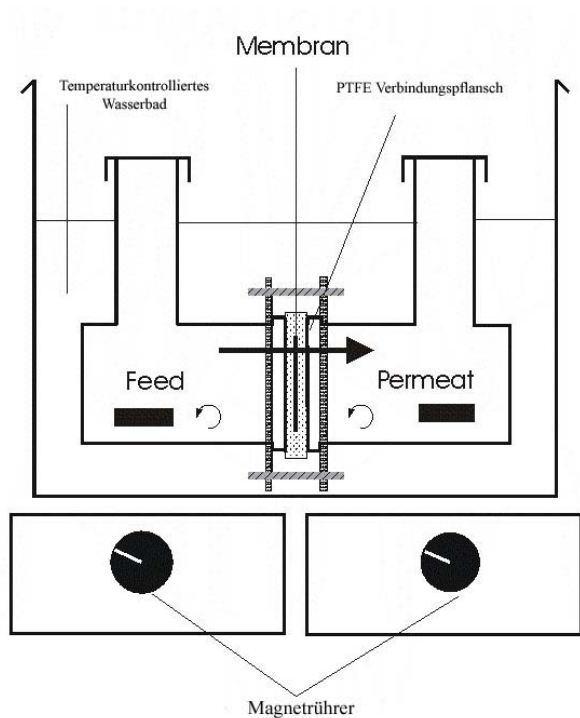


Abbildung 4-4: Schematischer Aufbau der Diffusionszelle.



Abbildung 4-5: Foto der Diffusionszelle.

Nach den entsprechenden Zeitintervallen wurden Proben aus den Halbzellen entnommen und die Konzentration der diffundierten Moleküle ermittelt.

4.4.3 Spektroskopische Bestimmung FITC-markierter Dextrane

Die hier verwendeten Dextrane waren markiert mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC).

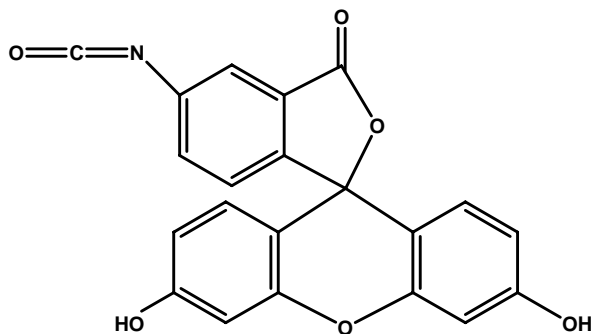


Abbildung 4-6: Struktur von FITC.

Das mittlere Molekulargewicht der Dextrane betrug bei einer verwendeten Dextranlösung 4000 g/mol (4 kDa), bei einer weiteren 70000 g/mol (70 kDa). Jedes 250.ste Molekül war mit FITC markiert. FITC besitzt bei einer Anregungswellenlänge von 492 nm ein Extinktionsmaximum. Beim Bestrahlen mit Licht dieser Wellenlänge besteht das Emissionsmaximum bei

518 nm. Bei der Diffusion hatte die Feedseite eine Konzentration von $c(\text{Dextran } 4000 \text{ g/mol}) = 2 \text{ } \mu\text{mol/L}$.

Die Kalibration der spektroskopischen Geräte erfolgte über eine Verdünnungsreihe mit frisch angesetzten Lösungen der Konzentration $c(\text{Dextran } 4000 \text{ g/mol}) = 0.05, 0.1, 0.5, 1$ und $2 \text{ } \mu\text{mol/L}$.

Um Messungen bei einem pH Wert 2 durchzuführen, wurde als Lösemittel ein Citratpuffer mit der Pufferkonzentration 0.03 mol/L verwendet. Der Ansatz der Pufferlösung bei pH 2 erfolgte nach [87-89].

Die Messungen bei pH 7 wurde nach [87, 88] in einem Kaliumdihydrogenphosphat-di-Natriumhydrogenphosphat Puffer mit der Konzentration 0.01 mol/L durchgeführt.

Als Pufferlösung pH 10 wurde ein nach [89] angesetzter Glycinpuffer der Konzentration 0.06 mol/L verwendet.

Nach den angegebenen Zeitintervallen wurden etwa 4 mL Lösung aus der Feedseite und der Permeatseite entnommen und im Anschluss an die Kalibrationsreihe mit dem Fluoreszenzspektrometer vermessen. Die Extinktionswellenlänge wurde auf 492 nm eingestellt, die Emmissionswellenlänge bei 518 nm detektiert. Die Grundeinstellungen des Spektrometers waren, abhängig vom pH Wert und der pH-wertabhängigen Intensität der Fluoreszenz zu modifizieren.

Es waren folgende weitere Einstellungen zu wählen:

Tabelle 4-1: Parameter für Fluoreszenzspektrometer

pH Wert	Anregungs- wellenlänge (Extinktions- wellenlänge) [nm]	Emissions- wellenlänge [nm]	Extinktions- öffnung (Ex.Slit) [nm]	Emmissionsslit (Em.Slit) [nm]	Spannung am Photomultiplier (PMT Voltage) [V]
2			5	5	1000
7	492	518	5	2.5	600
10			5	2.5	600

Die chemische Stabilität des Markierungsfarbstoffes FITC durch UV Licht wurde in Vorversuchen überprüft. Hierzu wurden 10 mL einer FITC markierten Dextranlösung mit $c(\text{Dextran } 4000 \text{ g/mol}) = 0.25 \text{ } \mu\text{mol/L}$ in unterschiedlichen Zeitintervallen einer Bestrahlung mit UV Licht der Intensität 34 mW/m^2 ausgesetzt. Nach der UV Bestrahlung wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und UV spektrometrisch im Wellenlängenbereich von $\lambda = 400 \text{ nm}$ bis $\lambda = 550 \text{ nm}$ untersucht.

4.4.4 Diffusion eines Dextrangemisches und Detektion mittels GPC

Es wurde ein Dextrangemisch mit Dextranen unterschiedlichen Molekulargewichts und somit unterschiedlichem Moleküldurchmessern verwendet. Zur Vermeidung des Wachstums von

Experimente

Mikroorganismen wurde der Lösung zusätzlich Natriumazid in einer Konzentration von 0.05 mol/L hinzugefügt.

Tabelle 4-2: Dextranszusammensetzung der Feedlösung

Name Dextran	Molekularge- wichtsbereich [g/mol]	Durchschnittliches Molekulargewicht (MW) [g/mol]	Mittlere Kon- zentration [g/L]	Mittlere Kon- zentration [mol/L]
Dextran 10	8000 – 10000	9000	0.09	$1 \cdot 10^{-5}$
Dextran 15	15000 – 20000	17500	0.2	$1.1 \cdot 10^{-5}$
Dextran 40	35000 – 50000	42500	0.29	$6.8 \cdot 10^{-6}$
Dextran 70	55000 – 65000	60000	0.28	$4.7 \cdot 10^{-6}$
Dextran 100	100000 – 200000	150000	0.14	$9.3 \cdot 10^{-7}$

Die Dextranlösung wurde in die Feedseite der Messzelle gegeben. Gleichzeitig wurde die Permeatseite gefüllt. Hier war darauf zu achten, dass die Messung nicht gegen Wasser, sondern gegen eine Natriumazidlösung der Konzentration 0.05 mol/L erfolgen musste. Nach den angegebenen Zeitintervallen wurde jeweils 1 mL Lösung aus der Feedseite und der Permeatseite entnommen. Über die Gelpermeationschromatographie (GPC) ließ sich die genaue Zusammensetzung der Konzentrationen bestimmen. Somit war auch die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten eines Spektrums von Dextranen möglich und teilweise ein Größenausschluss durch die Membran zu erkennen.

4.4.5 Diffusion von radioaktiv markiertem Protein in einer Diffusionszelle

Prinzip

Diffusionsversuche mit Dextranen ließen auch im Falle von FITC markierten Dextranen keinerlei Aufschluss über Adsorption der Substanzen an den Wandungen der Zelle, an der Halterung oder an der Membran zu. Daher wurde eine weitere alternative Methode der Detektierbarkeit von diffundierenden Substanzen angewandt. Hierbei handelte es sich um die Diffusionsmessung mit ^{125}I markiertem Ubiquitin und die Detektion mittels γ -counter.

Die Konzentration der entnommenen Probe konnte hier über die Aufnahme der Zerfallsrate Pro Minute (engl. Counts per minute, CPM) mittels γ -Counter exakt bestimmt werden. Der Sicherheitsaufwand beim Umgang mit radioaktiv markierten Substanzen war jedoch deutlich größer als bei der Bestimmung via spektroskopischer Methoden oder GPC. Daher wurde dieses Verfahren nur exemplarisch durchgeführt.

Ubiquitin ist ein Polypeptid, das ubiquitär in kernhaltigen Zellen vorkommt und aus 76 Aminosäuren mit der Sequenz: MQIFVKLTIG KTITLEVEPS DTIENVKAKI QDKEGIPPDQ QRLIFAGKQL EDGRTLSDYN IQKESTLHLV LRLRGG besteht. Die Molare Masse von Ubiquitin beträgt etwa 8500 g/mol und der hydrodynamische Durchmesser 3 nm [90] [91]. Damit besitzt Ubiquitin in Wasser etwa den Durchmesser eines vergleichbaren Dextrans mit einem Moleku-

largewicht von 4000 g/mol. Über die Größe des Moleküls im alkalischen Medium kann keine Aussage getroffen werden. Der isoelektrische Punkt (IEP oder PI) von Ubiquitin liegt bei einem pH- Wert von 6.79. Bei diesem pH-Wert sind gleich viele Säuregruppen der Aminosäure negativ geladen wie Aminogruppen positiv [92-94].

Da in unserem Fall die Diffusion in einer Pufferlösung bei pH 10 durchgeführt wurde, war der isoelektrische Punkt deutlich überschritten. Das Molekül trug somit eine negative Partialladung. Daher war zu erwarten, dass das Molekül infolge intramolekularer elektrostatischer Abstoßung gestreckt vorlag.

Zur Vermeidung von zu starker Adsorption des Proteins an die Membran, wurde diese mit Natrium-Lauryl-Sulfat Lösung (engl. Sodium dodecyl sulfat, SDS) vorbehandelt.

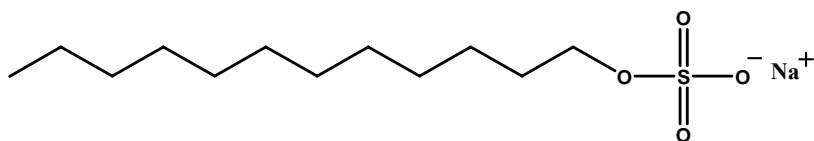


Abbildung 4-7: Struktur von Sodium Dodecyl Sulfat (SDS).

Bei diesem Molekül handelt es sich um ein Tensid. Es besitzt einen lipophilen Schwanz und einen hydrophilen Kopf. Lagert sich das Molekül an der Membran an, so richtet sich der lipophile Teil in Richtung der Membran aus, wohingegen der hydrophile Teil von der Membran weg zeigt. Auf diese Weise wird die Membranoberfläche hydrophilisiert und eine Adsorption des Proteins an der Membran verhindert. Die Einführung von radioaktivem Iod in Proteine erfolgt oxidativ mit Chloramin T. Dabei werden Hydroxygruppen gegen Iod substituiert.

Um zu vermeiden, dass die verwendete Lösung „freies“ ^{125}I enthält, welches die Messung verfälscht, wurde das markierte Ubiquitin vor Ansetzen der Lösung mit Trichloressigsäure und Bovine-Serum-Albumine gefällt. Überschüssiges ^{125}I verblieb in der Lösung. Das Ubiquitin wurde zur weiteren Bearbeitung in einem $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ -Puffer bei pH 10 gelöst und die Diffusionsmessung durch Zugabe dieser Lösung in die Feedseite der Messzelle gestartet. Auf der Permeatseite wurde ebenfalls die gleiche Konzentration an NaH_2PO_4 – Puffer eingestellt.

Durchführung

Zur Vorbehandlung der Membran wurde diese für 15 Minuten in eine Lösung von 10 g/L SDS gegeben und anschließend mit bi-distilliertem Wasser gespült.

Die Ausgangslösung hat eine Konzentration von $c(\text{Ubiquitin } ^{125}\text{I markiert}) = 2 \text{ mmol/L}$ (1.67 g/L). Zur Prüfung der Lösung auf das Vorhandensein von freiem ^{125}I wurde zu der Lösung so lange Trichloressigsäure getropft, bis die Konzentration der Trichloressigsäure etwa 0.03 mol/L betrug (5 wt%). Zur vollständigen Fällung des Ubiquitin wurde Bovine-Serum-Albumine (BSA) der Lösung zugesetzt. Die maximale Konzentration von BSA sollte 1 g/L (15 $\mu\text{mol/L}$) nicht überschreiten. Die Lösung wurde weiterhin zur vollständigen Fällung 10 Minuten durch ein Eis/Wasserbad gekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung zentrifugiert und die über dem Niederschlag stehende Lösung mit einer Pipette abgezogen. Enthielt die Ausgangslösung kein „freies“ ^{125}I , so war in der überstehenden Lösung kein Signal mit

Experimente

dem γ -Counter festzustellen. Der Bodensatz wurde in einem Natriumdihydrogenphosphatpuffer mit $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 5.8 \text{ mmol/L}$ bei pH 10 gelöst. Die Überprüfung auf „freies“ ^{125}I wurde so oft wiederholt, bis im Überstand nur noch etwa 7.5 % „freies“ ^{125}I im Verhältnis zum Bodensatz festzustellen waren. Ein vollständiges Entfernen von ^{125}I war mit dieser Methode nicht umsetzbar.

Die Messzelle wurde mit Wasser gefüllt. Die Messung wurde gestartet, indem auf der Feedseite der Messzelle in Natriumdihydrogenphosphatpuffer gelöstes, markiertes Ubiquitin zum Wasser zugegeben wurde. Auf der Permeatseite war durch Zugabe adäquater Puffermenge der gleiche pH Wert einzustellen. Die Lösung auf der Feedseite, bei der Diffusionsmessung durch die Membran mit nominalem Porendurchmesser von 80 nm, sollte die Konzentration $c(\text{Ubiquitin } ^{125}\text{I markiert}) = 75 \text{ nmol/L}$ besitzen.

Während der Messung konnte nun zu jedem beliebigen Zeitpunkt eine Probe von 1.5 mL Lösung abgenommen werden. Die Konzentration an Ubiquitin wurde durch den γ -Counter bestimmt und die Probe konnte wieder in die Zelle zurückgegeben werden. Nun wurden Proben nach 4, 5, 6, ... 144 Stunden genommen. Bei der Auswertung war der radioaktive Zerfall des ^{125}I ($t^{0.5} = 59 \text{ d}$) zu berücksichtigen. Dies erfolgte über die Korrektur der Counts per minute durch:

$$CPM = \frac{CPM \text{ Messtag}}{e^{(-\Delta T_{\text{Tag}} \cdot 0,011525)}}$$

Formel 4-6

4.4.6 Tropfen auf der Membran

Prinzip

Im Hinblick auf die Entwicklung eines „sanften“ Verfahrens zur Messung der Diffusion durch die Ausgangsmembranen und die Kompositmembranen wurde ein neues Konzept entwickelt, bei dem die zu untersuchenden Membranen an der Wasseroberfläche eines definierten Volumens schwimmen. Auf diese Membranen wurde im Folgenden ein Tropfen der Lösung mit der zu diffundierenden Substanz aufgebracht. Dieser verblieb über das gewünschte Zeitintervall auf der Membran, wurde dann mit Hilfe einer Spritze abgesaugt und hiermit die Diffusionsmessung beendet. Über die Zunahme der Konzentration der Substanz im definierten Volumen unter der Membran sollte so die Diffusion der Substanz durch die Membran ermittelt werden, bzw. die Kompositmembran auf Defekte in der Trennschicht untersucht werden. In Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 sind der schematische Aufbau der Methode sowie ein Foto des Aufbaus zu sehen.

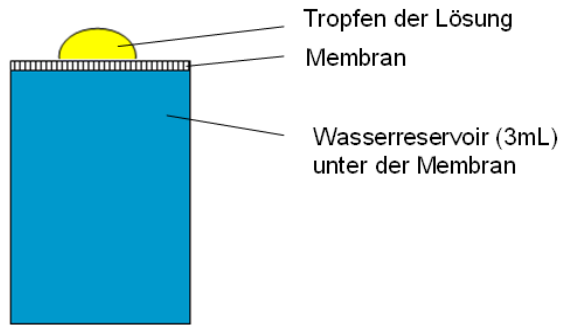


Abbildung 4-8: Schema des Versuches Tropfen auf der Membran.

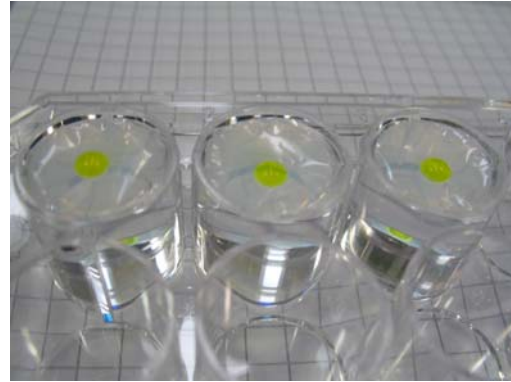


Abbildung 4-9: Foto des Versuches Tropfen auf der Membran.

Durchführung

Als Testlösungen wurde eine wässrige Lösung FITC markiertes Dextran mit $M(\text{Dextran}) = 70000 \text{ g/mol}$ und eine Lösung des Farbstoffs Natriumfluorescein (NaFITC) verwendet. Das Volumen des Permeats, auf dem die Membran schwamm, betrug 3 mL. Das Volumen der aufgetragenen Testsubstanz betrug bei der NaFITC Farbstofflösung $10 \mu\text{L}$ bei einer Konzentration von $c(\text{NaFITC}) = 1 \text{ mmol/L}$ und ebenfalls $10 \mu\text{L}$ bei der Dextranlösung mit der Konzentration von $c(\text{Dextran } 70 \text{ kDa}) = 2.5 \mu\text{mol/L}$. In Vorversuchen wurde mit einem Volumen von $20 \mu\text{L}$ gearbeitet. Hier zeigte sich, dass durch osmotische Effekte die Tropfen so groß wurden, dass die Testsubstanz an der Membran vorbeilief. Nach 1 h wurde die Flüssigkeit auf der Membran mit einer Spritze entfernt. Die Lösung unter der Membran wurde mit einer Spritze in Schraubdeckelgläsern überführt. Da sich während der Messung die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Membran durch osmotische Effekte vergrößerte, ließ sich die exakte Diffusionsfläche nicht genau bestimmen. Hierdurch wurde eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten unmöglich. Durch diesen Versuch ließen sich aber beschichtete und unbeschichtete Membranen und deren Durchlässigkeiten vergleichen.

Durch UV-Vis und Fluoreszenzmessungen ließ sich die Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffs und des Dextrans im Permeat feststellen.

4.5 Vorversuche mit BVT Polymerfilmen

Prinzip

Um Informationen über eine mögliche Nachvernetzung der Polymerfilme durch photoinitierte radikalische Polymerisation der vorhandenen ungesättigten Polybutadiensequenz im Polymerfilm zu erhalten, wurden Silizium Wafer mit einer Lösung des Polymers in Chloroform beschichtet. Nach Beschichten und Trocknen des Filmes wurden einige der Filme mit UV-Licht nachvernetzt. Um auszuschließen, dass es sich hier nicht um einen Effekt handelte, der durch einfaches Trocknen des Polymers bei der durch die Bestrahlung entstehenden Temperatur entstand, wurde die Temperaturerhöhung während der Belichtung gemessen und weitere Wafer ebenso lange, wie belichtet wurde, bei entsprechender Temperatur im Trockenschrank

Experimente

gelagert. Schließlich wurde versucht, die Polymerfilme im Chloroformbad erneut vom Wafer zu lösen.

Durchführung

Es wurden neun Silizium Wafer (Kantenlänge 10 mm) mit jeweils etwa 300 μL einer Lösung des Polymers in Chloroform beschichtet. In drei Fällen hatte die Lösung eine Konzentration von 5 g des Polymer BVT 2-6 pro Liter Chloroform und beinhaltete 5% des Photoinitiators Lucirin TPO bezogen auf den jeweiligen Anteil der aktiven Komponente Polybutadien. Drei weitere Wafer wurden mit der Lösung von 5 g Polymer BVT 2-6 pro Liter Chloroform ohne Photoinitiator beschichtet und die letzten drei Wafer wurden mit einer photoinitiatorhaltigen Lösung der Konzentration 5 g pro Liter Chloroform des Polymers BVT 43 beschichtet. Die aufgetropfte Lösung trocknete 24 h bei Raumtemperatur auf den entsprechenden Probekörpern, hierdurch entwich das Chloroform aus der Beschichtung. Im Anschluss wurden je ein Wafer der drei Ansätze über 60 Minuten mit UV Licht $> 324 \text{ nm}$ bestrahlt. Weiterhin werden drei Wafer unbelichtet 60 Minuten bei einer Temperatur von 60°C im Trockenschrank gelagert. Die letzten drei Wafer blieben unbelichtet. Anschließend wurden alle neun Wafer in ein Chloroformbad gegeben und die Beständigkeit der Beschichtung gegenüber dem Lösemittel verglichen. Hierzu wurde jeder Wafer in 10 mL CHCl_3 gegeben und eine Stunde durch einen Shaker bei 100 rpm bewegt.

4.6 Vorversuche mit Hydrogelfilmen

Prinzip

Wie auch beim BVT Film, war es von Interesse, ob eine Belichtung des Polymerfilms mit UV-Licht zu der erhofften Nachvernetzung über eine 2+2 Cycloaddition des Polymers führte. Da der Polymerfilm wasserlöslich war, konnte die Löslichkeit des Films in Wasser als Indiz für eine erfolgte Nachvernetzung angesehen werden.

Durchführung

Es wurden auf acht Wafer jeweils 80 μL einer Lösung von $c(\text{Polymer}) = 10\text{g/L}$ in Cyclohexanon durch Spin-Casting aufgebracht. Die Lösung enthielt $c(\text{Thioxanthon}) = 0.2 \text{ g/L}$ als Sensibilisator für die Nachvernetzung. Nach 24 h Trocknen bei Raumtemperatur erfolgte die Vernetzung des Polymerfilms durch Belichten mit UV-Licht durch einen Filter, das nur Licht der Wellenlänge $\lambda > 324 \text{ nm}$ passieren ließ. Jeweils zwei Wafer wurden 5 Minuten, 15 Minuten und 60 Minuten belichtet. Das Ablöseverhalten der Polymerfilme wurde überprüft, indem die Wafer in ein Becherglas mit Wasser gegeben wurden und jeweils 2 Minuten in diesem geschwenkt wurden.

4.7 IR Untersuchung des BVT Polymer

Prinzip

Die Infrarotspektroskopie stellt eine gängige Methode der qualitativen organischen Analyse dar. Wird etwas der zu untersuchenden Substanz in KBr aufgenommen und ein Pressling hergestellt, so lässt sich der Pressling mit dem Spektrometer analysieren. Da Kaliumbromid Infrarotstrahlen passieren lässt, ist die Absorption der Strahlung nur von der im Pressling vorhandenen Probe abhängig. Alternativ können auch flüssige organische Substanzen zwischen zwei Kaliumbromidplatten gebracht und auf diese Weise ein Spektrum erhalten werden.

Durchführung

Um auf spektroskopischem Wege Informationen über das Polymer und die Veränderung des Polymers durch UV-Belichtung zu erhalten, wurden sechs KBr Presslinge hergestellt. Die homogenen und durchsichtigen KBr Presslinge mit einem Durchmesser von etwa 10 mm und einer Dicke von etwa 1 mm wurden durch Pressen von KBr in einer hydraulischen Presse hergestellt.

Auf diese Presslinge wurden jeweils 400 μL einer Lösung aus mit $c(\text{Polymer}) = 5 \text{ g/L}$ in CHCl_3 Polymer gegeben. Die Lösung enthielt zusätzlich 5% des Photoinitiators Lucirin TPO, bezogen auf die funktionelle Monomereinheit, Poly(butadien). Die Presslinge wurden 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Zunächst wurden die IR-Spektren dieser beschichteten Presslinge aufgenommen. Als Hintergrund (Background) war ein KBr Pressling ohne Probe zu nehmen. Anschließend wurden die Presslinge 60 Minuten mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 324 \text{ nm}$ bestrahlt. Die Intensivität der UV-Belichtung betrug etwa 17 mW/cm^2 bei der Verwendung des entsprechenden Filters. Hierdurch sollte eine Nachvernetzung ungesättigter Doppelbindungen des Poly(butadien) bewirkt werden. Nach der Aufnahme des Spektrums der belichteten KBr Presslinge, wurden diese erneut einer UV Bestrahlung ausgesetzt. In diesem Fall wurde mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 258 \text{ nm}$ bestrahlt. Die Intensität der Strahlung betrug 34 mW/cm^2 . Belichtet wurde aufgrund der hohen Intensität nur über einen Zeitraum von 5 Minuten. Bei Wellenlängen mit $\lambda < 258 \text{ nm}$ depolymerisiert Poly(*tert*-metacrylat) siehe Abbildung 2-39. Nach dieser zweiten Belichtung wurden ebenfalls IR-Spektren aufgenommen.

4.8 Herstellung dünner Polymerfilme

Prinzip

Bei der Herstellung von dünnen Polymerfilmen wurde in dieser Arbeit immer auf die Methode des Spin-Casting zurückgegriffen. Hierdurch konnte eine Homogenität der Filme sichergestellt und die Reproduzierbarkeit der Beschichtung optimiert werden.

Beim Spin-Casting, auch „spin-coating“ oder zu deutsch, Rotationsbeschichtung genannt, werden dünne und gleichmäßige Schichten bzw. Filme auf ein Substrat durch Aufschleudern aufgetragen. Beschichtet wird auf einen so genannten Wafer, einer wenige Millimeter dicken

Experimente

kreisförmigen oder quadratischen Platte aus Silizium oder Kochsalz. Dieser wird auf einem Drehteller, auch Chuck genannt, fixiert. Die Fixierung erfolgt durch Ablage des Wafers in einer passenden Vertiefung auf dem Chuck. Der Chuck kann nun in einen Standardspincoater eingesetzt, oder in das Bohrfutter einer Bohrmaschine gespannt werden.

Die durch dieses Verfahren erreichbaren Schichtdicken sind von den Parametern Molare Masse des Polymers, Art des Lösemittels, Konzentration der aufgegebenen Lösung, der hieraus resultierenden Viskosität der Lösung, Volumen der aufgegebenen Lösung, Endumdrehungsgeschwindigkeit des Chucks, Beschichtungsdauer, Oberflächenbeschaffenheit des Wafers und der Beschleunigung des Chucks abhängig.

Die Beschleunigung des Chucks wirkt sich direkt auf die Beschaffenheit des Polymerfilms aus [95]. Der Lösungstropfen ruht zunächst auf dem Wafer. Bei der Beschleunigung nimmt die Höhe des Tropfens im Zentrum des Wafers ab. Die Flüssigkeit wird an den Rand des Tropfens beschleunigt. Hier staut sich die Flüssigkeit, bis die Beschleunigung des Tropfens so stark wird, dass die Adhäsionskräfte am Rand des Tropfens überwunden werden und die Lösung über den Rand des Tropfens hinaus beschleunigt wird. Dies geschieht, bis der Rand des Wafers erreicht wird. Hier kann sich infolge der verstärkt auftretenden Grenzflächenspannung die Lösung erneut stauen. Wird auch diese Grenzflächenspannung überschritten, wird die Lösung vom Wafer hinunter beschleunigt. Da das Polymer eine andere Polarität als das Lösemittel besitzt, wird es an der Waferoberfläche adsorbiert. Die Adsorption des Polymers an der Waferoberfläche hängt ab von der Kontaktzeit der Lösung mit dem Wafer. Da diese von der Beschleunigung des Wafers abhängt, ist zu erwarten, dass die Dicke des Polymerfilms bei großer Beschleunigung und großer Endumdrehungsgeschwindigkeit geringer ist, als bei geringer Beschleunigung und geringer Endumdrehungsgeschwindigkeit. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass der Polymerfilm im Zentrum des Wafers die größte Dicke besitzt.

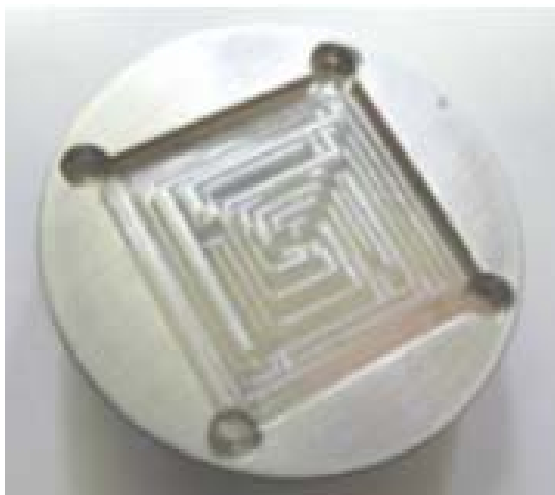


Abbildung 4-10: Chuck mit Wafervertiefung.



Abbildung 4-11: Eingebauter Chuck.

Weitere Details zum Thema Spin-Casting, sowie Modelle werden in [96] von Dirk W. Schubert und Thomas Dunkel dargelegt.

Durchführung bei der Herstellung von Polymerfilmen

Da die Beschleunigung einen direkten Einfluss auf die Homogenität der Beschichtung hat und die optische Begutachtung der mit dem Standardspincoater hergestellten Beschichtungen nicht zufrieden stellend war, wurden hier die Beschichtungen mit Hilfe einer Bohrmaschine, in deren Bohrfutter der Chuck eingespannt wurde, hergestellt. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten wurden im Vorfeld mittels Oszilloskop bestimmt.

Zur Herstellung dünner Filme wurde das Polymer aus einer Lösung durch Spin-Casting Methoden auf den Wafer übertragen. Im Fall des Polymers BVT fungierte Chloroform als Lösemittel. Das Polymer aus Dresden wurde in Cyclohexanon gelöst.

Die zu beschichtenden Si-Wafer wurden zuvor mit wenig Ethanol p.a. und Zellstoff gereinigt. Eventuell noch vorliegende Verunreinigungen durch Zellstoffstaub wurden mit Dust-Off-Spray fortgeblasen. Die Si-Wafer oder NaCl-Wafer einer Kantenlänge von 10 cm wurden in die Vertiefung auf den Chuck gelegt. Nun wurden 80 μ L Polymerlösung auf den Wafer gegeben, und die Bohrmaschine auf die gewünschte Umdrehungsgeschwindigkeit gebracht. Durch die hier einstellbare und oszilloskopisch prüfbare Endumdrehungsgeschwindigkeit sowie gleich bleibende Beschleunigung wurde die Herstellung homogener Beschichtungen möglich. Die Beschichtungszeit wurde auf etwa 60 Sekunden festgelegt. Die Lösung wurde auf diese Weise gleichmäßig über die Waferoberfläche verteilt.

In diversen Vorversuchen wurden die Parameter Konzentration der Ausgangslösung, Rotationsgeschwindigkeit der Wafer und aufgebrachtes Volumen auf die Wafer bei der Beschichtung sowie deren Auswirkung auf die Dicke und Homogenität der Filme untersucht. Aus den ellipsometrischen Messungen ließen sich die optimalen Parameter für die Filmentwicklung ableiten. Da eine gewisse mechanische Grundstabilität der Filme speziell in Hinsicht auf eine spätere Filmübertragung auf die Stützmembran vorausgesetzt werden musste, wurden die Filme mit der Umdrehungsgeschwindigkeit von 2000 rpm beschichtet. Weiterhin fiel die Wahl hier auf eher höher konzentrierte Lösungen, da nur so eine Schichtdicke von etwa 100 nm erreicht wurde. Die Konzentrationen zur Filmherstellung wurde für das Polymer BVT 2-6 auf 25 g/L und für das Polymer 43 auf 12.5 g/L in CHCl_3 als Solvens festgesetzt. Die Filme des Polymers aus Dresden wurden aus einer Lösung von $c(\text{Blockcopolymer}) = 10\text{g/L}$ hergestellt.

4.9 Ellipsometriemessungen

Prinzip

Bei Ellipsometern handelt es sich um hochgenaue optoelektronische Messgeräte, die zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von Materialien, insbesondere des Brechungsindex und zur Messung der Dicke sehr dünner Oberflächenschichten eingesetzt werden. Polarisiertes Licht ändert bei Reflexion an einer Probenoberfläche seine Orientierung und seine Elliptizität, also seinen Polarisationszustand. Das Reflexionsverhalten üblicher, in der Optik verwendeter Materialien bzw. Oberflächen wird in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des linear polarisierten Lichtes auf die zu untersuchende Oberfläche gemessen. Über die Fresneltschen

Experimente

Formeln können hier die optischen Konstanten des Materials berechnet werden oder, unter Zuhilfenahme weiterer Modelle, Schichtdicken und Brechungsindices von Oberflächenschichten bestimmt werden. Schichtdicken, bis hin zu einer Atomlage, können ebenso gemessen werden wie Systeme aus mehreren, verschiedenen Schichten, die übereinander liegen. Aufwendige Präparierungen der Probe sind hier ebenso wenig erforderlich, wie das Anlegen eines Vakuums. Ist der Brechungsindex eines Materials bekannt, können mit entsprechenden Modellen die Schichtdicken bestimmt werden.

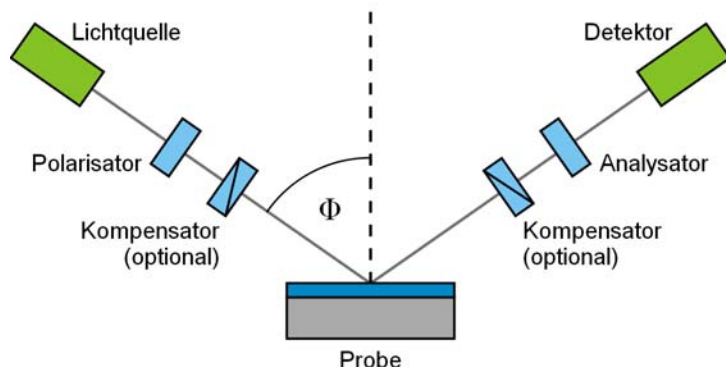


Abbildung 4-12: Schema eines Ellipsometers.

Durchführung

Beim EL X-02C Ellipsometer handelt es sich um ein rechnergesteuertes Präzisionsmessgerät, mit dem u.a. Schichtdicken zwischen 0.1 und 600 nm mit einer typischen Genauigkeit von 0.1 nm gemessen werden können. Es besitzt einen Sendeteil und einen Empfangsteil, die an zwei Armen befestigt sind. Im Sendeteil befindet sich ein HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 632.2 nm. Im Empfangsteil ist ein Polarisationsprisma, das mit einem Präzisionsdrehverssteller gekoppelt ist und optoelektronische Komponenten zur Intensitätsmessung der Probenjustierung verbaut. Der Einstrahlwinkel lässt sich durch Verstellung der Arme zwischen 90° und 30° in Stufen von 5° (Rasterbolzen-Arretierung) variieren. Dieser Winkel wurde während der hier durchgeführten Messungen jedoch immer auf 70° eingestellt.

Die zu vermessenden Proben, also die Si-Wafer, wurden auf dem Probenstisch abgelegt. Der Probenstisch lässt sich in alle Richtungen neigen und in der Höhe einstellen.

Es stehen verschiedene Messalgorithmen zur Verfügung. Sie unterscheiden sich hinsichtlich der Genauigkeit und der Messzeit. Die Messzeit lag bei etwa 1.6 Sekunden für den schnellsten und bei ca. 10 Sekunden für den genauesten Messalgorithmus. Der hier gewählte Algorithmus benötigte eine Messzeit von 5 Sekunden. Die Messergebnisse wurden numerisch und graphisch auf dem Bildschirm angezeigt. Bei der graphischen Anzeige wird der Polarisationszustand des reflektierten Lichts (Orientierung Θ und Elliptizität ϵ) zur Beurteilung der Genauigkeit der Messung durch eine entsprechende Ellipse dargestellt. Aus den ermittelten Winkeln Δ und ψ konnten dann mit Hilfe geeigneter mathematischer Modelle für die entsprechende Probenart die gewünschten Größen, wie z.B. Brechungsindices und Schichtdicken ermittelt werden. Für die exakte Berechnung der Schichtdicke war zu berücksichtigen, dass die Phasenverschiebung hier nicht nur durch die eigentliche Polymerschicht bewirkt wird. Die auf

den Si-Wafern vorhandene Schicht aus Siliziumdioxid musste ebenfalls berücksichtigt werden. Es handelte sich hier folglich um eine Messung von so genannten Mutimediumsschichten.

Bei den mathematischen Modellen zur Berechnung der Schichtdicke geht man von einem Brechungsindex von $n_D^{20}(\text{SiO}_2) = 1.46$ aus. Der Brechungsindex des verwendeten Polymers kann über [97] durch die Brechungsindices der Monomere errechnet werden. Hiernach gilt für die Brechungsindices der Monomere Butadien, Vinylpyridin und Tertiärbutylmetacrylat:

$n_D^{20}(\text{Butadien}) = 1.5154$; $n_D^{20}(\text{Vinylpyridin}) = 1.5950$; $n_D^{20}(\text{Tert-butylmetacrylat}) = 1.4638$

Zur Vorbereitung einer Messung nach dem Einschalten des Gerätes mussten die vier Schritte Intensitätstest, Messung der Restintensität, Justierung der Probe und Wahl der Messgenauigkeit durchgeführt werden, siehe [98].

Durch die Wahl des entsprechenden Modells ließ sich durch die Veränderung des Polarisationszustands direkt die Schichtdicke des Polymerfilms bestimmen.

4.10 Kontaktwinkelmessung

Prinzip

Durch Messen des Kontaktwinkels erhält man schnell und unkompliziert Aussagen über das Benetzungsverhalten eines Polymer substrats sowie die freie Oberflächenenergie.

Auf glatten Oberflächen bildet ein Flüssigkeitstropfen einen bestimmten Kontaktwinkel ϑ aus. Dieser lässt sich vektoriell über die Young-Gleichung beschreiben. Hierzu werden die Grenzflächenspannungen Flüssigkeit/Dampf (γ_{lv}), Festkörper/Flüssigkeit (γ_{sl}) und Festkörper/Dampf (γ_{sv}) berücksichtigt. Die Grenzflächenspannung Festkörper/Dampf (γ_{sv}) lässt sich in die Oberflächenenergie γ_s^0 des Festkörpers und den Gleichgewichtsdruck π_e aufteilen.

Es gilt:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \vartheta = \gamma_{sv} = \gamma_s^0 + \pi_e$$

Formel 4-7

Der Gleichgewichtsdruck π_e gibt hier den Ausbreitungsdruck des gesättigten Lösemitteldampfes auf der festen Polymeroberfläche im Gleichgewicht an. Nähert sich der Kontaktwinkel gegen null, oder wird der Kontaktwinkel im Vakuum gemessen, strebt auch der Gleichgewichtsdruck gegen null und man spricht von einer vollständigen Benetzung. Den entgegengesetzten Fall stellt die vollständige Unbenetzbarkeit dar. In einem solchen Fall liegt der Kontaktwinkel bei 180° . Die Flüssigkeit nimmt auf der Oberfläche eine Kugelform an.

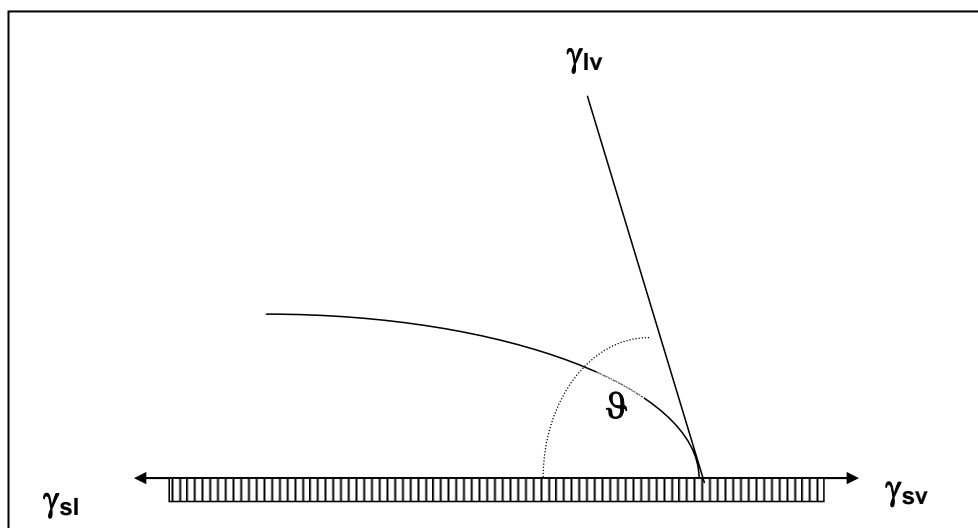


Abbildung 4-13: Zur Definition des Kontaktwinkels θ und der Grenzflächenspannung γ_{sl} (fest-flüssig), γ_{lv} (flüssig-dampfförmig) und γ_{sv} (fest-dampfförmig).

Die beiden Grenzfälle der Kontaktwinkel sind $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 180^\circ$. Um eine Aussage über die Benetzbarkeit einer Oberfläche treffen zu können, ist der Kosinus des Kontaktwinkels und damit die entsprechende Spreitung anzugeben. Liegt der Kontaktwinkel zwischen 0° und 90° spricht, man von einer Benetzung der Oberfläche durch die Flüssigkeit. Wird hier als Messfluid Wasser verwendet, handelt es sich in diesem Fall um eine hydrophile Oberfläche. Handelt es sich um ein hydrophobes Substrat, wird die Oberfläche nicht durch Wasser benetzt und der Kontaktwinkel liegt bei mehr als 90° [20].

Durchführung

Bei der Bestimmung von Kontaktwinkeln sind zwei Methoden bekannt. Bei der auch hier verwendeten Methode des aufliegenden Tropfens (engl. Sessile Drop) wird ein Tropfen des Messfluids auf die Festkörperoberfläche gebracht und der Kontaktwinkel über videogestützte Kontaktwinkelmeßgeräte mit Tropfenkonturanalyse ausgemessen. Wie in Abbildung 4-13 dargestellt, wurde der Winkel, der zwischen der durch den Dreiphasenpunkt (gasförmig/flüssig/fest) verlaufenden Tangente und der Basislinie gebildet wird, bestimmt. Die weitere Methode der eingefangenen Blase (engl. Captive Bubble) fand hier keine Anwendung. Bei dieser Methode liegt das Substrat auf Oberfläche des Messfluids und es wird eine Gasblase von unten an die Oberfläche gebracht.

Bei der hier verwendeten Methode des aufliegenden Tropfens wurde die Probe auf einem in x,y, und z Richtung verschiebbaren Probentisch abgelegt und dann über ein computergesteuertes Dosiersystem ein Tropfen von 5 μL Milli-Q-Wasser auf dem Probenkörper abgelegt. Probenkörper und Wassertropfen wurden von der Seite durch eine Lichtquelle angestrahlt. Gegenüber der Lichtquelle befand sich die Videoeinheit, die eine direkte Betrachtung des Tropfens auf dem Bildschirm des Rechners ermöglichte. Über die Software wurde die Kontur des Tropfens erkannt und der Kontaktwinkel bestimmt.

4.11 Atomic-Force-Microscopy AFM Aufnahmen

Prinzip

Mit Hilfe der Raster-Kraft-Mikroskopie (engl. Atomic-Force-Microscopy, AFM), lassen sich nicht nur topographische Höhenunterschiede, sondern auch Materialeigenschaften, wie Härte und Hydrophilie im Nanometerbereich, unterscheiden. Im so genannten intermittierenden Modus (engl.: intermittent contact mode oder tapping mode) wird hierbei der Cantilever, also die mikroskopisch kleine Blattfeder, an der die Nadel angebracht ist, bei einer festen Frequenz nahe der Resonanzfrequenz des Federbalkens zum Schwingen angeregt und dann in einem definierten Raster über die Oberfläche der Probe geführt. Die Resonanzfrequenz des Systems wird durch Wechselwirkungskräfte zwischen Cantilever und Probenoberfläche verändert. Hierdurch ändern sich die Schwingungsamplitude und die Phase zwischen Anregungs- und Schwingungsfrequenz. Über die unterschiedliche Dämpfung der Cantileverschwingung durch das Material, aufgrund unterschiedlicher Materialhärten, lassen sich hierdurch ebenfalls Hart- und Weichsegmente im Blockpolymerfilm feststellen.

Durchführung

Um ein AFM Bild der Probe zu erhalten, wurde zunächst der Cantilever makroskopisch der Probe genähert. Die Auswahl des gewünschten Ortes auf der Oberfläche für das Scanning erfolgte durch mechanische Positionierung der Probe relativ zur Spitze in zwei orthogonale Richtungen. Die Spitze des Cantilevers war selbst nicht zu sehen, daher nutzte man die freie Seite des Cantilevers zur Orientierung. Die Rauigkeit des gewählten Ortes durfte nicht zu groß sein, damit die maximale Piezo Bewegung zur Oberfläche und zurück (Z-Achse) ausreichte, um der Topographie zu folgen.

Nun musste der Laserstrahl so justiert werden, dass er vollständig vom freien Ende des Cantilevers reflektiert wird und dann genau im Zentrum des Photodetektors auftrat. Am freien Ende des Cantilevers war die Schwingungsamplitude maximal. Bei der Abwesenheit der Biegung des Cantilevers sollte das Regelungssignal genau Null betragen.

Jetzt waren am Rechner die Parameter des Raster Spannungsgenerators einzustellen. Im speziellen waren dies die Länge der Seite des quadratischen Rasters (Scan Range), die Zahl der Rasterpunkte in jeder Richtung, die groß genug sein mussten, um die gewünschten Oberflächenbeschaffenheiten abzutasten (Resolution) und die Geschwindigkeit, mit der sich die Spitze während des Scannens bewegte (Scan rate). Bei der Geschwindigkeit war zwischen Messdauer und Genauigkeit abzuwägen, mit der das Regelungssystem der Topographie folgen konnte.

Bezüglich des Regelungssystems waren ebenfalls Einstellungen vorzunehmen. Hier wurde die Spannung auf dem Piezo, die für die Kraft oder die Schwingungsamplitude verantwortlich ist, eingestellt. Nur so konnte die Topographie der Oberfläche möglichst genau dargestellt werden. Besondere Vorsicht war bei der Einstellung zu großer Spitzengeschwindigkeiten geboten. Eine Übersteuerung hätte unter anderem durch Selbstanregung des Regelungskreises zu unkontrollierten Schwingungen und dadurch zur Zerstörung der Spitze führen können. Um

Experimente

Aufschluss über die Schichtdicke des Polymerfilms auf dem Wafer zu erhalten, wurde mit einer Nadel ein Riss im Polymerfilm erzeugt und somit die Oberfläche des Wafers freigelegt. Durch den unter der Rubrik „Section Analysis“ zu findender Höhenunterschied zwischen Waferoberfläche und Filmoberfläche wurde eine exakte Bestimmung der Dicke des Polymerfilms ermöglicht.

4.12 Herstellen von Kompositmembranen mit BVT Filmen als Trennschicht

Prinzip - Übertragen des Polymerfilmes auf die Membran mittels Surface-lowering

Die Herstellung der Polymerfilme erfolgte durch Spin-Casting einer Lösung des Polymers auf dem Wafer (vergleiche Kapitel 4.8), jedoch nicht auf Si-Wafern, sondern auf Kochsalzwafern der Größe 10 mm x 10 mm.

Im Falle des BVT konnte eine Übertragung des Polymerfilmes über die so genannte Oberflächen-Absenkungsmethode (engl. „surface-lowering“) durchgeführt werden.

Surface-lowering bedeutet, dass ein dünner auf einer Wasseroberfläche abgelegter Film über das Absenken der Wasseroberfläche auf andere, sich im Wasser befindliche, Substrate abgelegt werden kann.

Hierbei ist es nicht zwingend erforderlich, dass das Polymer eine geringere Dichte als Wasser hat, da durch die Oberflächenspannung der Film auf dem Wasser abgelegt werden kann. Diese Eigenschaft macht man sich bei Arbeiten, in denen Filme über das so genannte Langmuir-Blodgett Verfahren hergestellt werden zunutze. Das Langmuir-Blodgett Verfahren stellt eine Methode dar, mit der Monolagen organischer Moleküle von einer Wasseroberfläche an festen Substraten durch vorsichtiges Herausziehen der Substrate abgeschieden werden können. Im umgekehrten Fall können so auch Monolagen oder dünne Filme von Substraten an der Wasseroberfläche abgelagert werden.

Da die BVT Filme auf den Si-Wafern durch den Anteil an Poly(Butadien) hydrophob sind, ließen sie sich jedoch nicht durch Eintauchen des Wafers in Wasser an die Wasseroberfläche bringen. Der Film blieb in diesem Fall auf dem Si-Wafer haften. Die Adhäsionskräfte zum Wafer waren stärker. Um dennoch mit dem Surface-Lowering-Verfahren arbeiten zu können, wurden die BVT Filme auf Kochsalz-Einkristallen angefertigt.

Durchführung – Surface-Lowering bei BVT Filmen

Diese beschichteten Kochsalzwafer wurden auf ein Edelstahlgitter (Abbildung 4-14) abgelegt und dann behutsam in ein Wasserbad abgesenkt.

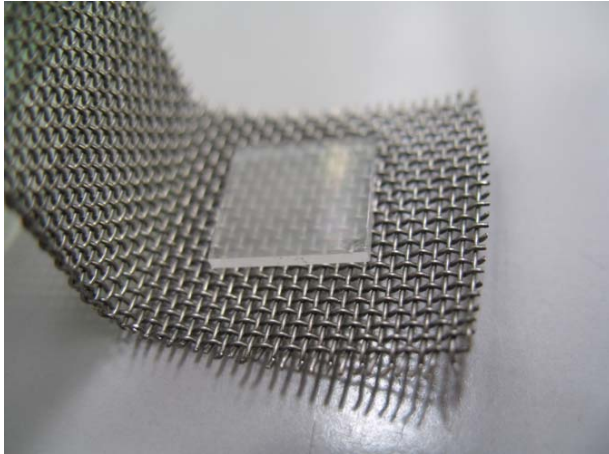


Abbildung 4-14: Foto des beschichteten NaCl-Wafers auf dem Edelstahlgitter.

Hierbei wurde beobachtet, dass die Wafer nicht im Wasser versanken, sondern durch die Oberflächenspannung des Wassers und die Hydrophobie der Filme an der Wasseroberfläche verblieben. In kurzer Zeit trennte sich der Polymerfilm vom Kochsalzwafer, welcher sich im Wasser auflöste. Der Polymerfilm verblieb an der Wasseroberfläche.

In dem Wasserbad war zuvor die Trägermembran fixiert worden. Durch vorsichtiges Absenken der Wasseroberfläche konnte nun der Polymerfilm auf die Trägermembran übertragen werden.

Wenn beim Absenken des Polymerfilms Wasser unter dem Polymerfilm eingelagert wurde, so wölbte sich der Polymerfilm über dem eingeschlossenen Wassertropfen. Die Ränder des Polymerfilms waren bereits in Kontakt zur Membran. Das eingeschlossene Wasser führte zu einer Wölbung des Polymerfilms. Durch Ablegen der beschichteten Trägermembran auf Zellstoff wurde das unter dem Polymerfilm eingeschlossene Wasser durch die Membran abtransportiert. Der Film senkte sich gänzlich auf die Trägermembran ab und bildete mit dieser eine durch Adhäsionskräfte verbundene Einheit. Die Bindung war so stark, dass selbst durch Eintauchen der Kompositstruktur in Wasser kein Ablösen des Filmes festgestellt werden konnte. Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16 zeigen den schematischen Verlauf und eine kleine Bilderfolge des Prozesses.

Experimente

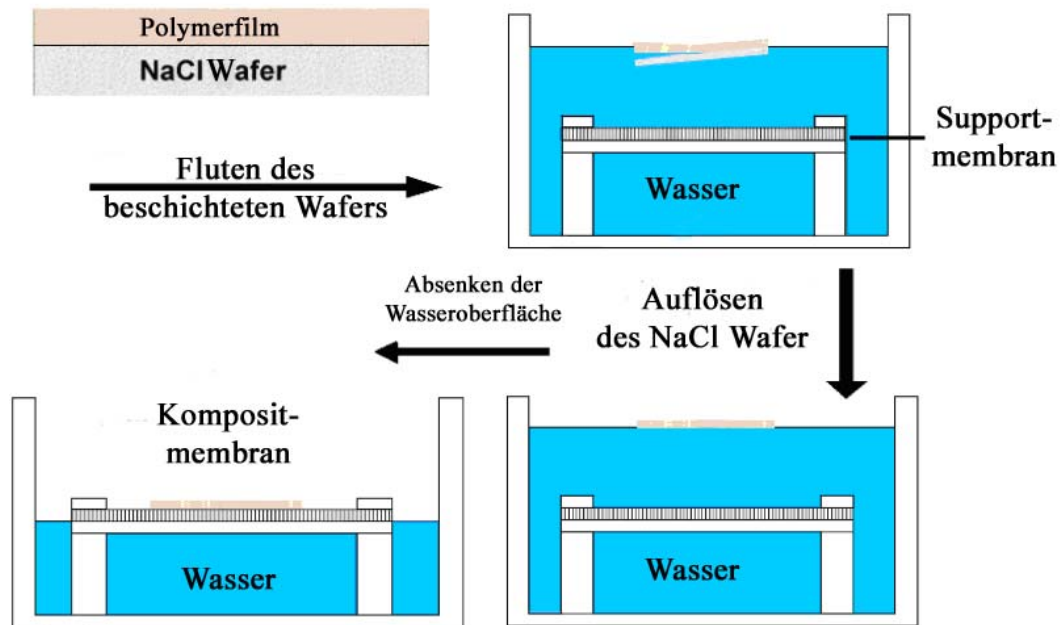


Abbildung 4-15:

Verfahrensschema zur Herstellung einer Kompositmembran; Surface-Lowering Methode.

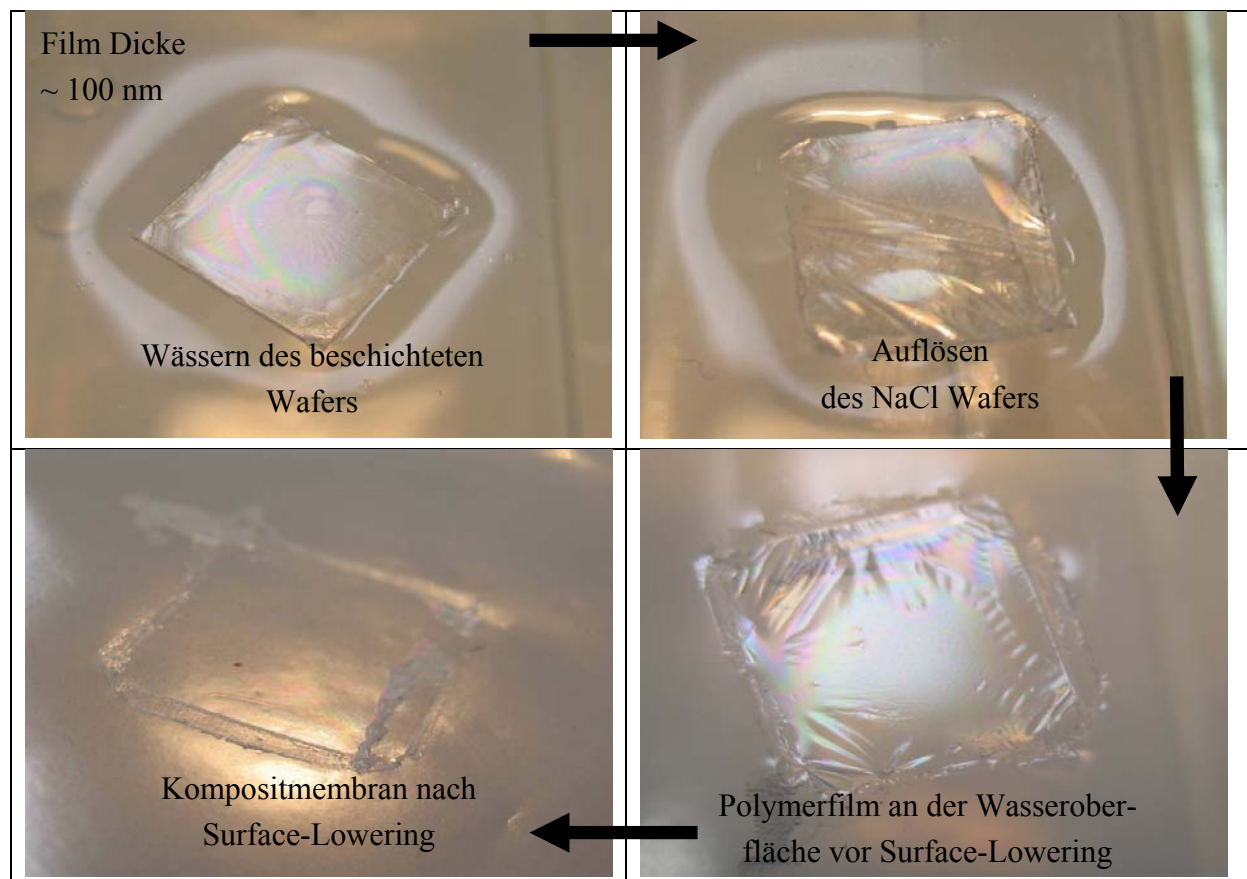


Abbildung 4-16: Bilderfolge des Herstellungsprozesses.

4.13 Herstellen von Kompositmembranen mit Hydrogel Filmen als Trennschicht

Prinzip – Übertragung des Filmes über Kontaktverfahren

Eine Herstellung von Kompositverfahren über das für das BVT Polymer entwickelte Oberflächen-Absenkungsverfahren war im Fall des Dresdener Polymers nicht möglich. Das reine Polymer war wasserlöslich. Daher wurde versucht, die Wasserlöslichkeit des Polymerfilmes durch Belichtung mit UV-Licht > 324 nm aufzuheben. Ein Vorversuch bestätigte den Erfolg der Vorgehensweise. Nicht vernetzte Blockcopolymerfilme lösten sich bei Wasserkontakt direkt auf, wo hingegen vernetzte Hydrogelfilme sich nicht durch Wasser vom Wafer lösen ließen. Über die 2+2 Cycloaddition vernetzte Hydrogelfilme waren zwar wasserunlöslich, ließen sich aber aufgrund ihrer Hydrophilie nicht auf einer Wasseroberfläche ablegen. (siehe Kontaktwinkel).

Zur Ablösung der Polymerfilme von den Si-Wafern war in jedem Fall eine Vormodifizierung der Waferoberfläche notwendig. Als Modifizierung eignete sich hier eine Gelatinebeschichtung der Wafer. Gelatine, als Dünnschicht auf Si-Wafer aufgebracht, ist resistent gegenüber einer Vielzahl organischer Lösemittel, kann in heißem Wasser jedoch wieder in Lösung gebracht werden [99]. Auf diese Gelatineschicht ließen sich über Spin-Casting aus organischen Lösemitteln Polymerfilme aufbringen. Durch Auflösen der Gelatine mit warmem Wasser ließen sich so die Polymerfilme wieder vom Wafer lösen. Vor dem Auflösen der Gelatineschicht wurde der Polymerfilm mit der Membranoberfläche in Kontakt gebracht und an dieser verankert. Die Verankerung des Polymerfilms geschah ebenfalls über eine UV – induzierte 2+2 Cycloaddition. Hierzu wurde die zuvor mit Gold besputterten Membranoberflächen der Supportmembranen mit Thioessigsäure-3-dimethylmaleinimidopropylester-Einheiten versehen. Die Vergoldung der Membranen erfolgte durch die gleiche Besputterung, die auch zum Betrachten der Proben im Rasterelektronenmikroskop erforderlich war (vergleiche Kapitel 4.2). Die hohe Affinität des Schwefels zum Gold bewirkt, dass sich der Schwefel der Thioessigsäuregruppe an die Goldoberfläche anheftet. Die Dimethylamidopropylester-Einheit zeigt als Folge dieses Effekts von der Goldoberfläche weg. Wird der Hydrogelfilm auf die so vorbehandelte Oberfläche gebracht, ist durch Belichten eine 2+2 Cycloaddition mit den noch freien DMI-Einheiten des Hydrogels möglich. Dies führt zu einer Verankerung des Filmes an der Goldoberfläche und somit an der Membran.

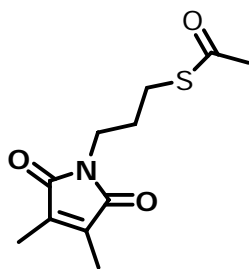


Abbildung 4-17: Haftvermittler: Thioessigsäure-3-dimethylmaleinimidopropylester.

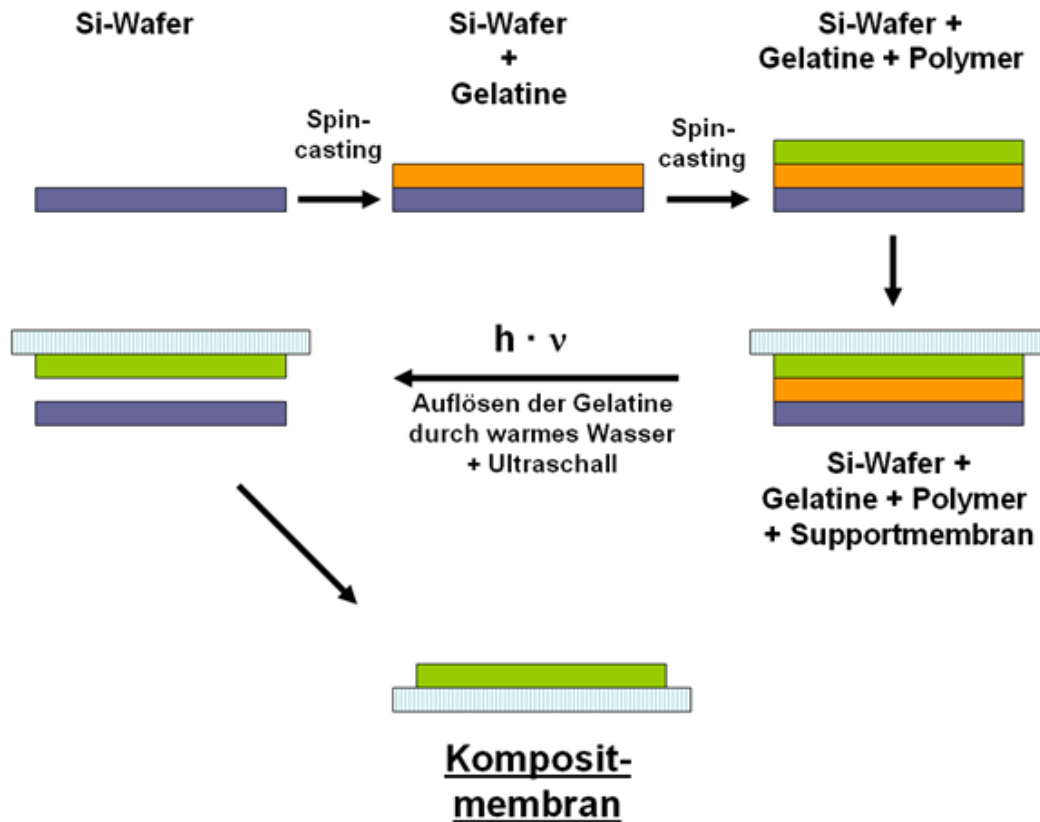


Abbildung 4-18: Schema – Herstellung der Kompositmembran mit Hydrogelfilm.

Vormodifizierung der Si-Wafer mit Gelatine und Aufbringen des Hydrogelfilms

Zur Vormodifizierung der Si-Wafer wurden diese durch Spin-Casting mit einem Gelatinefilm beschichtet. Hierzu wurden 1.8 g Gelatine in 100 mL Wasser gelöst. ($c(\text{Gelatine}) = 18 \text{ g/L}$). Da der Gelierungsprozess nach Abkühlen auf Raumtemperatur einige Stunden dauert, wurde die Gelatine direkt nach dem Lösen auf $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und der Wafer bei 2000 rpm beschichtet. Das Volumen der auf den Wafer gegebenen Lösung betrug $80 \text{ }\mu\text{L}$. Der Film wurde 24 h bei Raumtemperatur gelagert um die Standfestigkeit der Gelatine zu gewährleisten. Nach den 24 h wurden die angefertigten gelatinebeschichteten Wafer unter dem Lichtmikroskop untersucht.

Auf diesen Gelatinefilm wurde im Folgenden das Polymer aus einer Cyclohexanonlösung, $c(\text{Polymer}) = 10 \text{ g/L}$, ebenfalls durch Spin-Casting, aufgebracht. Das auf den Wafer aufgebraute Volumen betrug ebenfalls $80 \text{ }\mu\text{L}$. Die Lösung enthielt zudem Thioxanthon mit $c(\text{Thioxanthon}) = 0.2 \text{ g/L}$. Dieser Sensibilisator sollte eine Vernetzung des Blockcopolymers durch die 2+2 Cycloaddition beschleunigen. Nach 24 h erfolgte die Vernetzung des Polymerfilms durch Belichten über 60 Minuten mit UV-Licht mit $\lambda > 324 \text{ nm}$. Die Belichtung schloss den Herstellungsprozess des Films ab.

Vorbehandlung der Ausgangsmembran

Aus der Membran wurden mit einem Locheisen kreisförmige Probekörper mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt.

Um zusätzlich zur Adhäsionsbindung auch eine chemische Verankerung des Hydrogels auf der Membran zu bewirken, wurden die Membranen zunächst mit Gold besputtert.

Sputterparameter: Elektrodenabstand: 30 mm

Stromstärke: 18 mA

Beschichtungsdauer: 60 s

Resultierende Schichtdicke: ca. 11.8 nm

Zur späteren Verankerung des Hydrogelfilmes auf der Membran wurden die besputterten Membranen in 5 mL einer Lösung von 30 mg Thioessigsäure-3-dimethylmaleinimido-propylester (Abbildung 4-17) in 25 mL EtOH (5 mmol/L) gelegt und verblieben etwa 16 h in dieser Lösung. Nach dieser Behandlung wurden die Membranen weitere 8 h in Ethanol p.a. gelagert und im Anschluss mit H₂O gewaschen.

Verankern des Polymerfilms mit der Supportmembran

Nach dem Waschen der Membran wurde diese feucht auf den Wafer gelegt. Um die Wirkung des Haftvermittlers Thioessigsäure-3-dimethylmaleinimido-propylester auf die Haftfähigkeit des Filmes auf der Membran zu testen, wurden ebenfalls 2 unbehandelte, unvergoldete Membranen auf 2 weitere beschichtete Wafer gelegt. Zur Intensivierung des Kontakts zwischen dem Hydrogelfilm und der Membran, wurde diese „Sandwicheinheit“ mit Wasser zusätzlich angefeuchtet. Ohne Verwendung eines Filters wurde nun 5 Minuten mit UV belichtet ($\lambda > 320$ nm, Intensität: 34 mW/cm²).

Übertragung des Filmes auf die Membran

Nach der Belichtung waren die „Sandwicheinheiten“ (Film zwischen Membran und Gelatineschicht) trocken. Die optische Beurteilung der „Sandwicheinheiten“ ließ den Schluss zu, dass die Membranen nun nicht mehr nur auf dem Film lagen, sondern mit diesem verbunden waren. Erst durch Lösen der Gelatineschicht in heißem Wasser (>90°C) unter Ultraschall wurde der Kontakt von Wafer und Membran wieder gelöst. Nach Auflösen der Gelatineschicht verblieb der Polymerfilm auf der Membran.

5 Ergebnisse

5.1 Charakterisierung der Ausgangsmembran

5.1.1 Oberflächencharakterisierung im Lichtmikroskop

Um einen ersten Eindruck über die Oberfläche der Ausgangsmembran zu erhalten, wurden diese zunächst im Reflexionslichtmikroskop betrachtet. Zum besseren Kontrast der Membranporen zum Polymermaterial wurde die Membran mit Wasser benässt und somit die Membranporen mit Wasser gefüllt. Dies ermöglichte bei der Membran mit 400 nm nominalen Porendurchmessern die Sichtbarkeit der Poren.

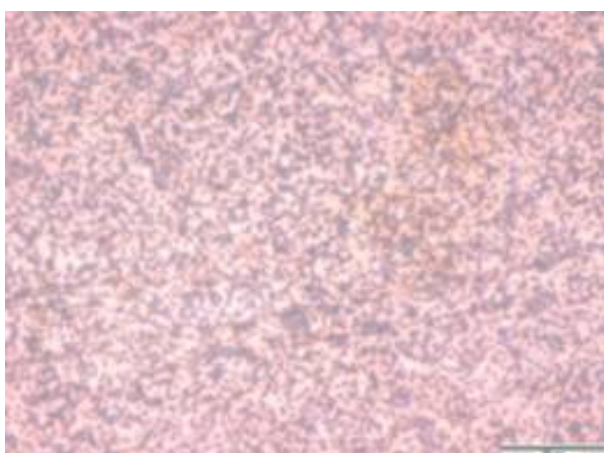


Abbildung 5-1: Lichtmikroskopische Aufnahme der PET Ausgangsmembran mit nominalem Porendurchmesser 400 nm; Bildgröße etwa 100 μm – Balkengröße: etwa 13.5 μm .

In Abbildung 5-1 lassen sich dunkle Punkte erkennen. Es handelt sich hierbei um die Poren der Membran. Die Poren sind gleichmäßig über den gesamten Membranausschnitt verteilt, besitzen jedoch nicht alle den gleichen Durchmesser. Beim Vergleich mit dem Messbalken im Bild, der etwa 13.5 μm lang ist, lässt sich erahnen, dass die Poren der Membran einen größeren Durchmesser als vom Hersteller angegeben besitzen. Eine exakte Größenbestimmung der Porendurchmesser ist hier nicht möglich. Durch den Vergleich mit dem Messbalken lassen sich die Poren aber auf den Durchmesser von etwa 1 μm beziffern. Die Notwendigkeit, die Membranporen zur besseren Sichtbarkeit mit Wasser zu füllen, kann in Abbildung 5-2 belegt werden. Durch Verdampfen des Wassers unter der Lichtquelle des Mikroskops verschwindet auch der Kontrast zwischen Membranporen und Membrankunststoff.

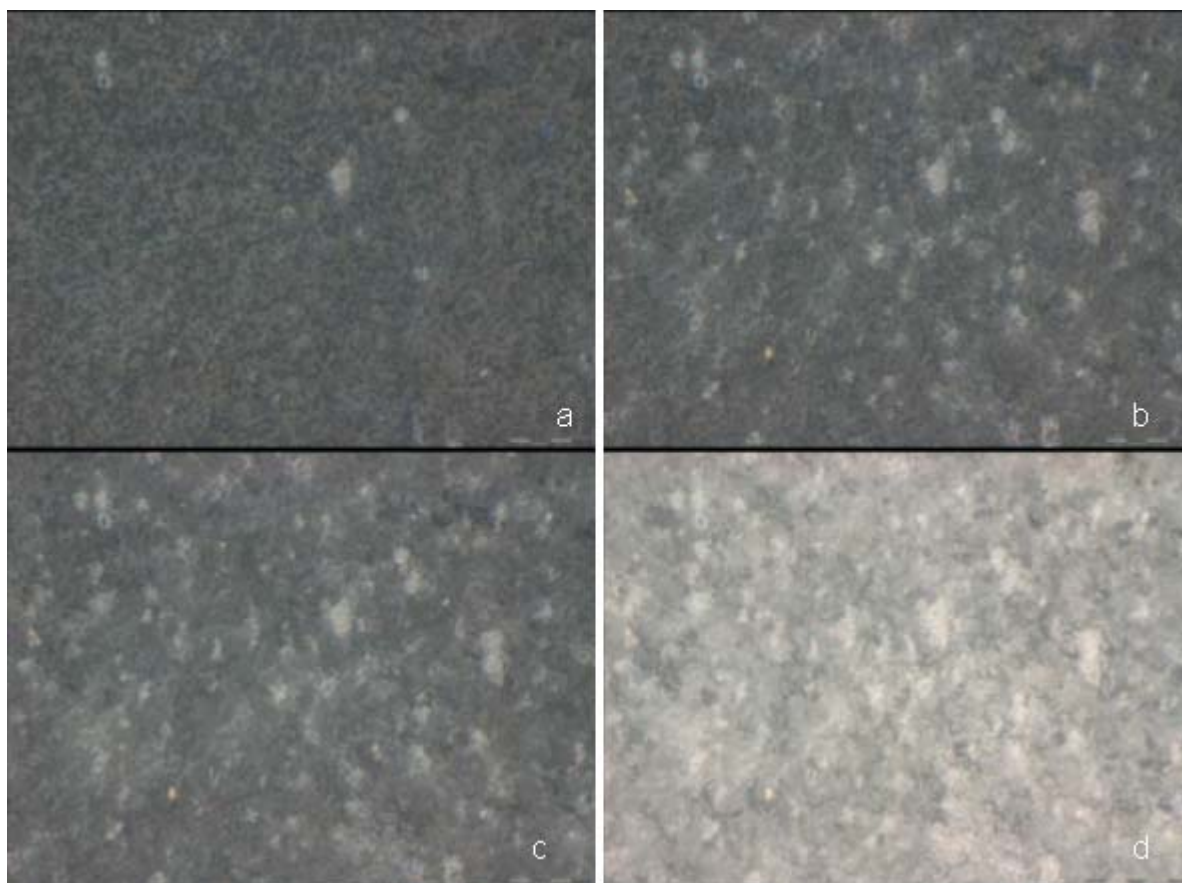


Abbildung 5-2: Trockenprozess der Membran von a nach d während des Mikroskopierens. a: Mit Wasser getränkte Membran; Abbildung d: vollständig getrocknete Membran. Größe des Bildausschnitts: etwa 100 μm .

Der zu beobachtende Trockenvorgang der Membran findet nicht homogen an allen Stellen der Membran gleichzeitig statt. Vielmehr beginnt das Trocknen an einer Stelle der Membran und pflanzt sich dann über die gesamte Membranfläche fort. Die Aufnahmen in Abbildung 5-2 entstanden im zeitlichen Abstand von etwa 10 Sekunden.

Beim Betrachten der Membranen mit nominalem Porendurchmesser von 30 nm und 80 nm sind keine Poren mehr zu erkennen.

5.1.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Ausgangsmembran

Die folgenden Abbildungen zeigen REM Aufnahmen der verwendeten PET-Membranen, die als Träger für den Polymerfilm vorgesehen sind, bei verschiedenen Vergrößerungen. Die Proben sind zur Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Gold besputtert worden.

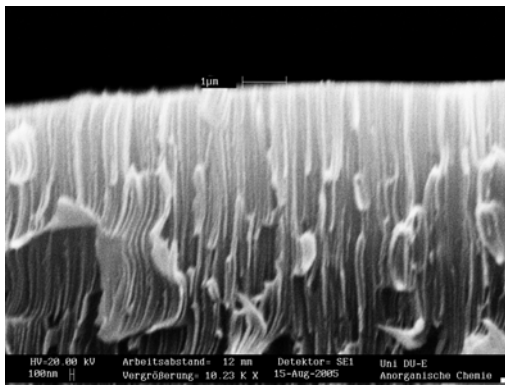


Abbildung 5-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Ausgangsmembran mit nominalem Porendurchmesser von 30 nm; Querschnittsbild; Größe des Bildausschnitts: etwa 15 µm.

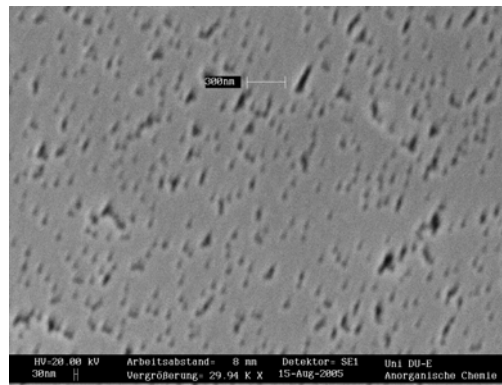


Abbildung 5-4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Ausgangsmembran mit nominalem Porendurchmesser von 30 nm; Oberflächenbild; Größe des Bildausschnitts: etwa 4 µm. Ein-gezeichneter Maßstab: 300 nm.

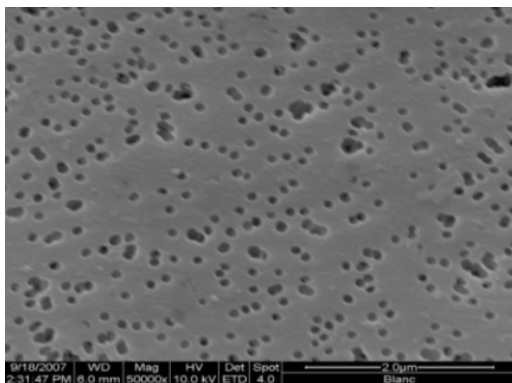


Abbildung 5-5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Ausgangsmembran mit nominalem Porendurchmesser von 80 nm; Oberfläche; Größe des Bildausschnitts: etwa 4 µm.

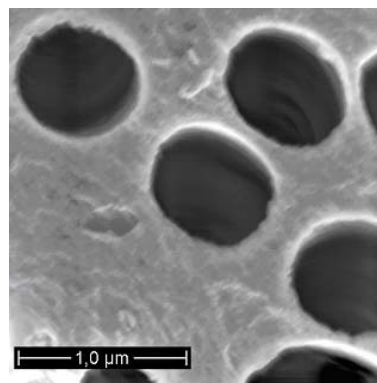


Abbildung 5-6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Ausgangsmembran mit nominalem Porendurchmesser von 400 nm; Oberfläche.

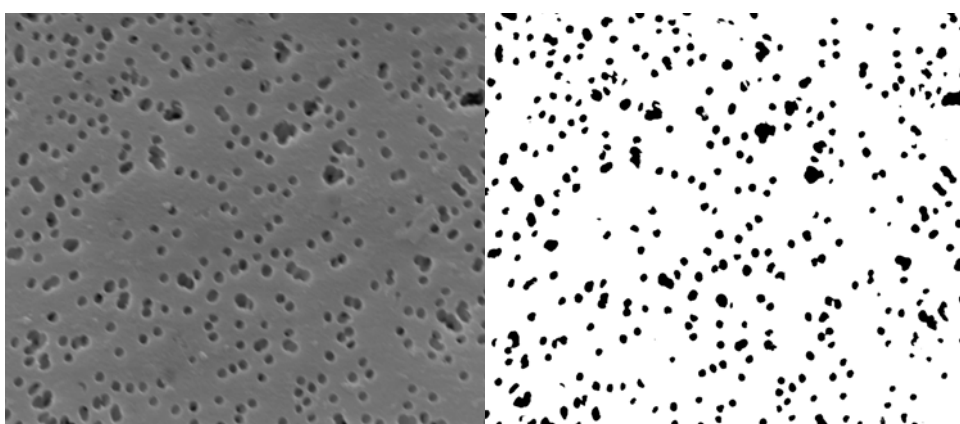


Abbildung 5-7: links: Oberfläche mit 80 nm nominalem Porendurchmesser; rechts: gleiche Aufnahme, Membranporen schwarz gekennzeichnet. Histogramm zeigt hier einen Schwarzananteil im Bild von 10%.

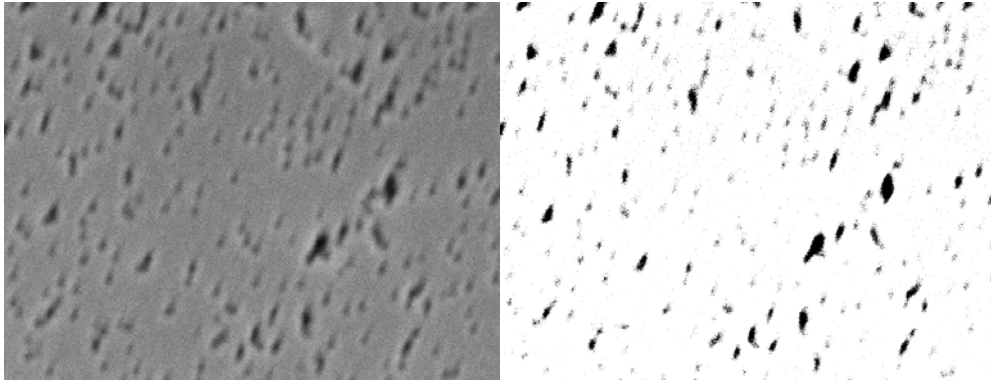


Abbildung 5-8: links: Oberfläche mit 30 nm nominalem Porendurchmesser; rechts: gleiche Aufnahme, Membranporen schwarz gekennzeichnet. Histogramm zeigt hier einen Schwarzanteil von 6%.

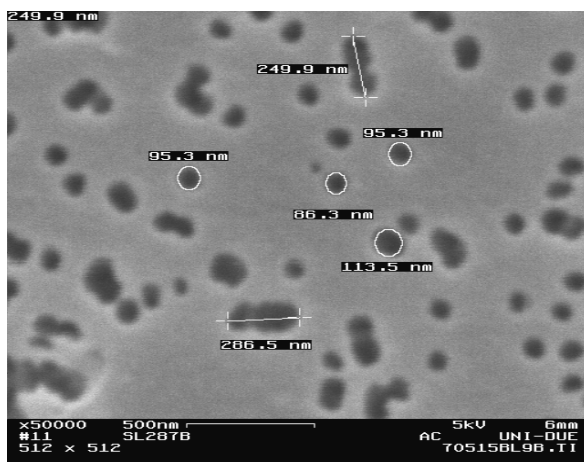


Abbildung 5-10: PET 80 nm mit exemplarisch bestimmten Porendurchmessern.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie lassen sich, wie in Abbildung 5-3 bis Abbildung 5-7 zu erkennen ist, auch die Membranen mit nominalem Porendurchmesser von 30 nm und 80 nm betrachten. Abbildung 5-3 zeigt hier exemplarisch anhand der Membran mit 30 nm nominalem Porendurchmesser, dass die Membranporen durch den gesamten Querschnitt der Polymerfolie führen, es sich also nicht nur um Oberflächeneffekte handelt.

Bei der Betrachtung der Oberflächen fällt direkt auf, dass die Membranporen einen größeren Durchmesser besitzen, als vom Hersteller angegeben. Abbildung 5-6 verdeutlicht dies sehr deutlich am direkten Vergleich von Messbalken mit den Membranporen. Die abgebildeten Membranporen mit 400 nm nominalen Porendurchmessern besitzen hiernach einen Porendurchmesser von etwa 700 nm. Sie sind damit fast doppelt so groß, wie vom Hersteller angegeben. Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5 zeigen, dass die Membranporen einen einheitlichen Porendurchmesser besitzen, es sind jedoch auch deutlich größere Poren zu erkennen und Bereiche in denen nur wenige Poren existieren.

In Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8 sind jeweils die Membranoberflächen der PET Membran mit 80 nm nominalem Porendurchmesser und mit 30 nm nominalem Porendurchmesser, sowie ein Schwarzweißbild derselben Bildausschnitte gezeigt. Über die Histogrammanzeige eines Zeichenprogramms ist es hier möglich, anhand des Schwarzanteiles im Bild auf die Porosität der Membranoberflächen zu schließen [46, 82].

Ergebnisse

Abbildung 5-10 verdeutlicht anhand der Oberflächenaufnahme einer Membran mit 80 nm nominalen Porendurchmessern, dass es auch mittels der REM Software direkt möglich ist, die Durchmesser der Membranporen zu ermitteln. Ermittelt wurden hier manuell die Durchmesser von 4 repräsentativen Poren sowie die Längen von 2 weiteren Porenstrukturen.

Tabelle 3: Mit REM Software ermittelte Porendurchmesser einer Membran mit nominal 80 nm Porendurchmesser – in Anlehnung an Abbildung 5-10

Porendurchmesser Nr.1 [nm]	Porendurchmesser Nr.2 [nm]	Porendurchmesser Nr. 3 [nm]	Porendurchmesser Nr. 4 [nm]	Mittelwert Poren- durchmesser [nm]
95.3	86.3	113.5	95.3	97.6

Bei den durch die REM Software ermittelten Porendurchmessern ist eine Abweichung zum nominalen Porendurchmesser von 22 % zu verzeichnen. Die beiden Längendimensionen der weiteren zwei bestimmten Membranporen betragen 250 nm und 287 nm.

Bei der Membran mit 30 nm nominalen Porendurchmessern lässt sich eine Abweichung der Porendurchmesser von den Herstellerangaben anhand der hier vorliegenden REM Aufnahmen, bedingt durch eine unzureichende Auflösung, nicht exakt bestimmen.

5.1.3 Verteilung der Porendurchmesser über Permporometrie

Mit Hilfe des Permporometers wurden die Porendurchmesser der PET Ausgangsmembran mit nominalen Porendurchmessern von 30 nm, 80 nm und 400 nm bestimmt.

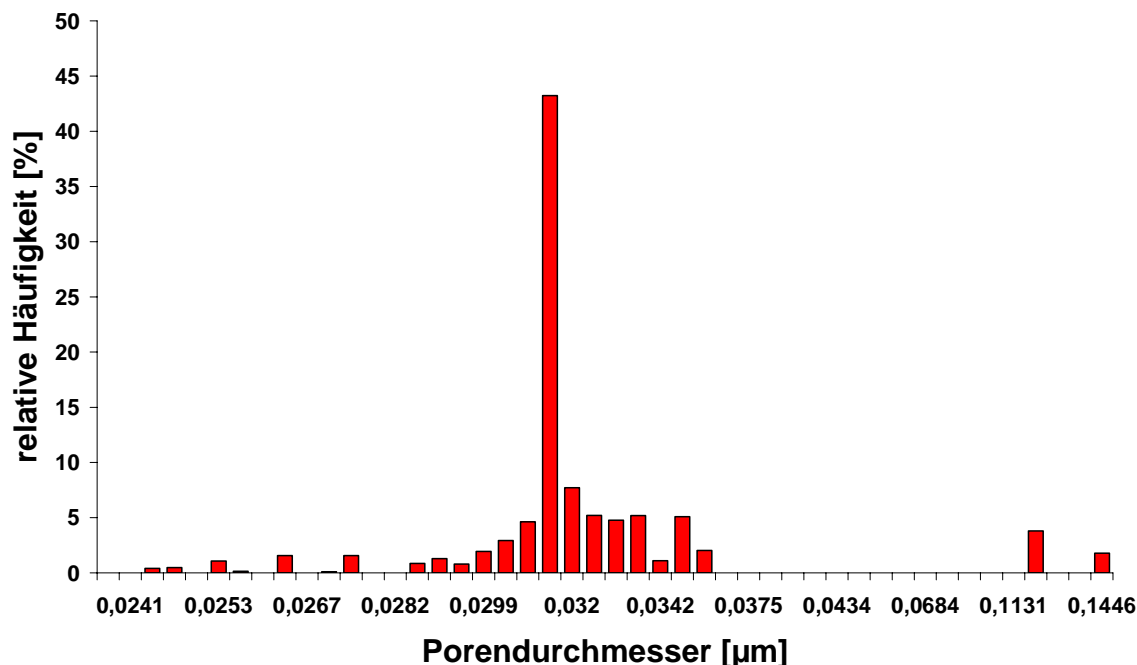


Abbildung 5-11: Permporometrisch bestimmte Verteilung der Porendurchmesser bei der PET Membran mit nominalem Porendurchmesser von 30 nm.

Der durchschnittliche Porendurchmesser dieser Probe konnte nach der Messung mit dem Permporometer auf 37 ± 2 nm beziffert werden.

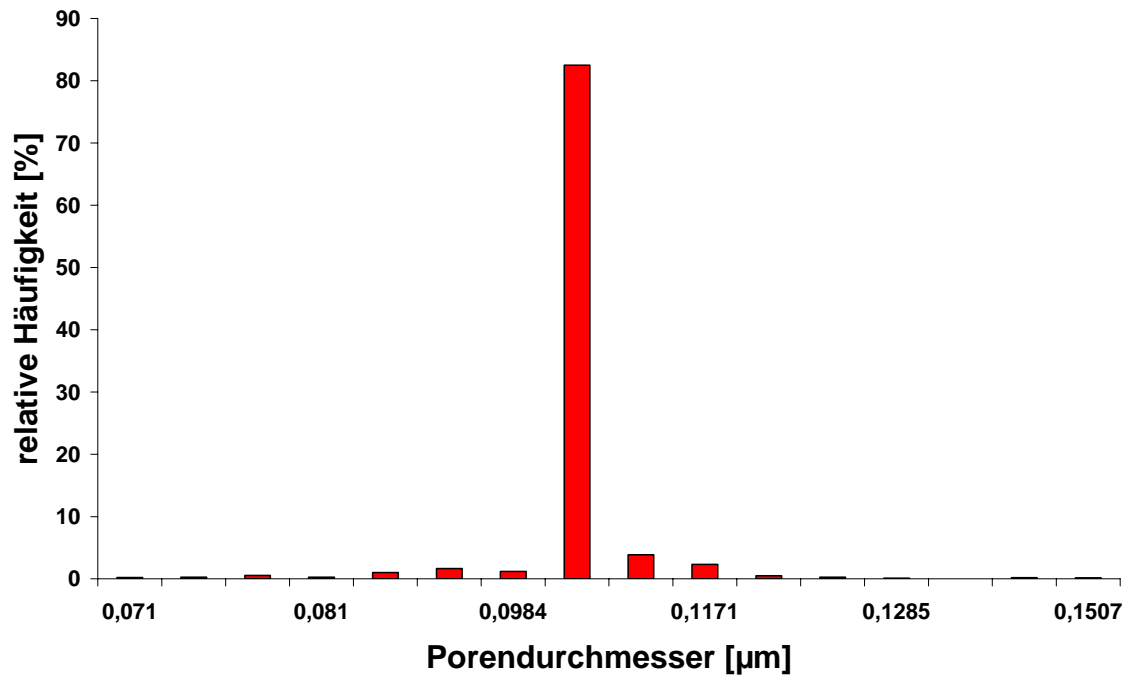


Abbildung 5-12: Permporometrisch bestimmte Verteilung der Porendurchmesser bei der PET Membran mit nominalem Porendurchmesser von 80 nm.

Der durchschnittliche Porendurchmesser dieser Probe konnte nach der Messung mit dem Permporometer auf 104 ± 15 nm beziffert werden.

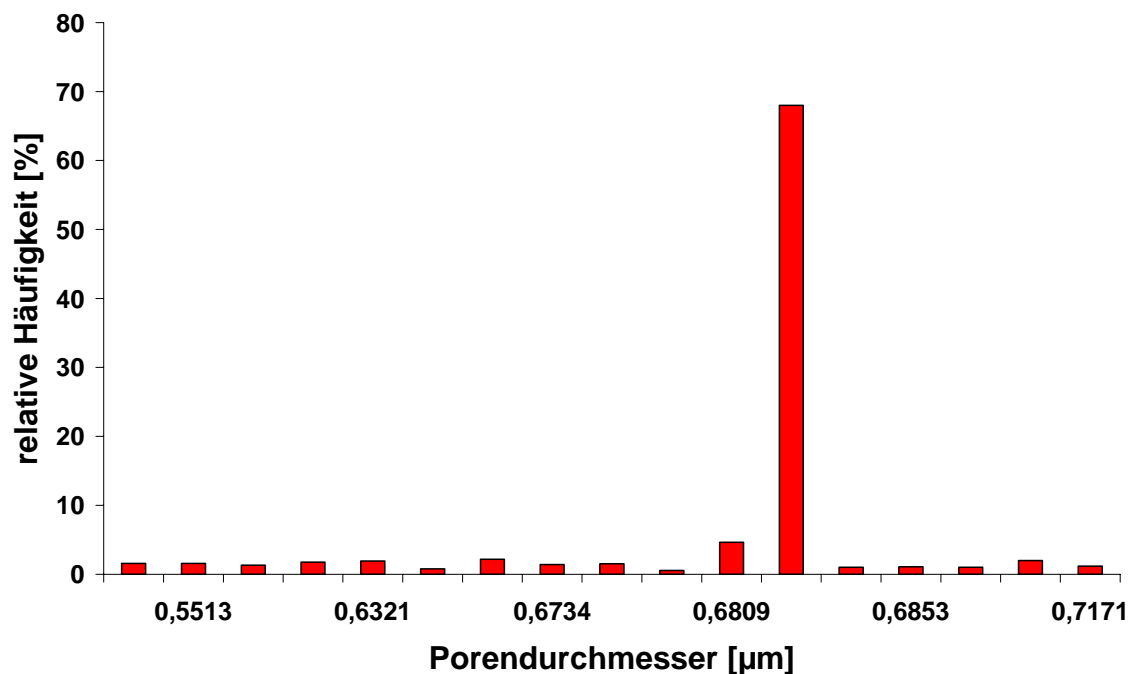


Abbildung 5-13: Permporometrisch bestimmte Verteilung der Porendurchmesser bei der PET Membran mit nominalem Porendurchmesser von 400 nm.

Der durchschnittliche Porendurchmesser dieser Probe konnte nach der Messung mit dem Permporometer auf 674 ± 90 nm beziffert werden.

Ergebnisse

Bei allen drei betrachteten Ausgangsmembranen fällt auf, dass die überwiegende Zahl der Membranporen einen einheitlichen Porendurchmesser besitzt. Dieser weicht vom angegebenen Durchmesser des Herstellers stark ab. Beträgt die Abweichung des durchschnittlichen Porendurchmessers bei der Membran mit 30 nm nominalen Porendurchmesser noch etwa bis zu 23 %, wächst die Abweichung bei der Membran mit 80 nm nominalen Porendurchmesser auf bis zu 30 % und bei den Membranen mit 400 nm nominalen Porendurchmesser bis zu 69 %. Auch die im Rasterelektronenmikroskop erkennbaren großen Porenstrukturen (vergleiche Abbildung 5-10) finden sich in den permporometrischen Daten wieder. Strukturen, die deutlich größer sind, als der Porenmittelwert existieren. Die Häufigkeit dieser Strukturen lässt sich hier auf eine Größe von etwa 5 -10 % beziffern.

5.1.4 Diffusionsmessungen

5.1.4.1 Vorversuch zur FITC Stabilität

Im Vorversuch wird eine Lösung von FITC markiertem Dextran mit $M_{(\text{Dextran})} = 4000 \text{ g/mol}$ gezielt einer UV Strahlung ausgesetzt und das Spektrum der Lösung im UV-Vis Spektrometer untersucht, um Informationen über die Stabilität der Lösung zu erhalten. Hierzu werden 10 mL FITC markierte Dextranlösung mit $c(\text{Dextran } 4000 \text{ g/mol}) = 0.25 \text{ } \mu\text{mol/L}$ in bestimmten Zeitabständen UV Licht der Intensität 34 mW/m^2 ausgesetzt. Nach der UV Bestrahlung wird die Lösung auf RT abgekühlt und UV spektrometrisch im Wellenlängenbereich von $\lambda = 400 \text{ nm}$ bis $\lambda = 550 \text{ nm}$ untersucht. Abbildung 5-14 verdeutlicht die Abnahme der Absorption durch die FITC – markierten Dextrane bei der UV-Vis Messung.

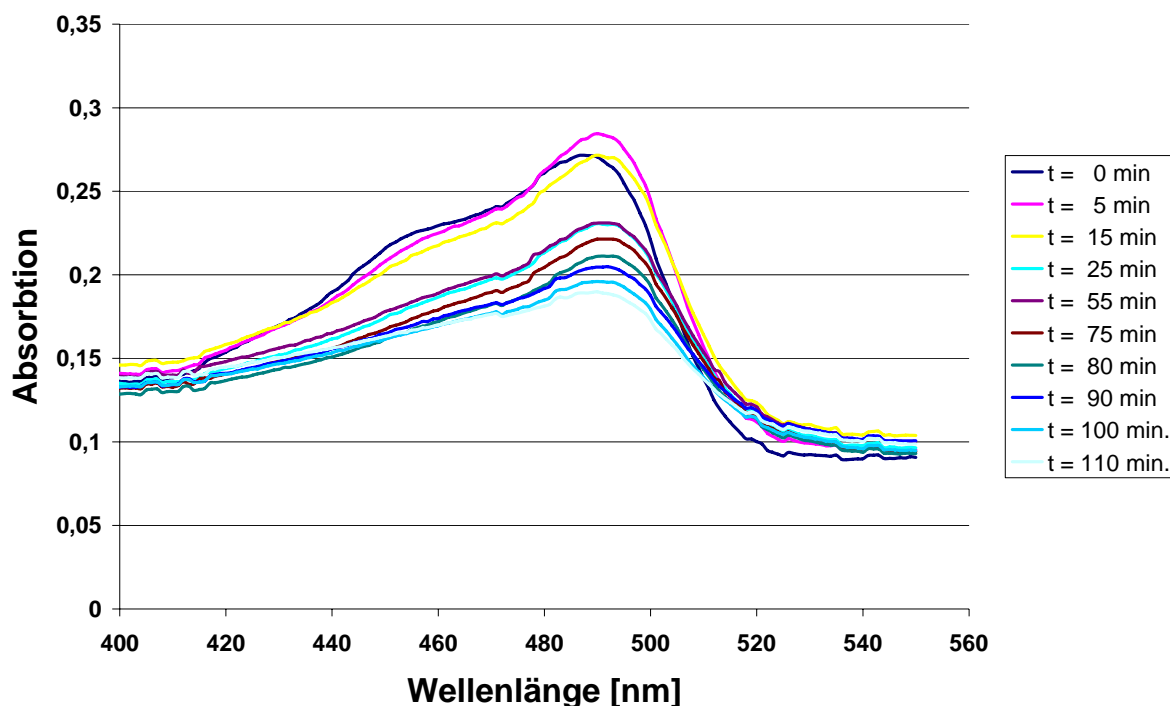


Abbildung 5-14: UV-Vis Spektrum einer FITC markierten Dextranlösung $c(\text{Dextran } 4 \text{ kDa}) = 0.25 \text{ } \mu\text{mol/L}$ nach unterschiedlichen Belichtungsdauern mit UV-Licht.

Die UV Intensität, der die Dextranlösung unter den üblichen Messbedingungen ausgesetzt ist, ist um ein Vielfaches niedriger, als die Intensität, der die Lösung in diesem Vorversuch ausgesetzt ist. Der Abbau des Farbstoffs und somit der Absorption im UV Spektrometer ist erst nach 25 Minuten deutlich sichtbar. Eine Verlagerung des Absorptionsmaximums in Richtung zu niedrigeren Wellenlängen ist selbst nach einer Bestrahlung von über 110 Minuten nicht zu erkennen. Ein isosbestischer Punkt ist nicht zu erkennen.

5.1.4.2 Lösungstropfen auf der Membran

Um die Barriereigenschaften der Membran zu prüfen, wurde ein Tropfen der Farbstofflösung bzw. einer FITC markierten Dextranlösung auf der Membran platziert. Die Membran lag auf einem Flüssigkeitsreservoir, in dem die permeierte Menge Farbstoff bzw. Dextran nach 60 Minuten detektiert wurde.

In Tabelle 5-4 ist das Ergebnis der Diffusionsmessung mit dem Tropfen der Farbstofflösung NaFITC auf der Membran dargestellt. Die Detektion erfolgte mittels UV-Vis Spektroskopie bei einer Extinktionswellenlänge von $\lambda = 490 \text{ nm}$.

Tabelle 5-4: Ergebnis aus UV-Vis Messung NaFITC – Lösung durch PET Membran mit 80 nm nominalem Porendurchmesser

Nom. Porendurchmesser der Ausgangsmembran	n(NaFITC) auf der Permeatseite nach 60 min [mol]	Anteil der durch die Membran gelangten Stoffmenge [%]
PET 30	$4.44 \cdot 10^{-9}$	44
PET 80	$6.36 \cdot 10^{-9}$	64
PET 400	$8.31 \cdot 10^{-9}$	83

In Tabelle 5-5 ist das Ergebnis der Diffusionsmessung dargestellt, bei dem ein Tropfen der Dextranlösung auf der Membran platziert wurde. Das mittlere Molekulargewicht des Dextrans betrug 70000 g/mol. Die Detektion erfolgte fluoreszenzspektroskopisch. Die Extinktionswellenlänge betrug $\lambda = 492 \text{ nm}$. Die Emissionswellenlänge betrug $\lambda = 517 \text{ nm}$.

Ergebnisse

Tabelle 5-5: Ergebnis aus Fluoreszenzmessung-Lösung mit Dextran 70000 g/mol

Nom. Porendurchmesser der Ausgangsmembran	n(Dextran) auf der Permeatseite nach 60 min [mol]	Anteil der durch die Membran gelangten Stoffmenge [%]
PET 30	$5.55 \cdot 10^{-12}$	22.2
PET 80	$2.7 \cdot 10^{-12}$	10.8
PET 400	$1.59 \cdot 10^{-11}$	63.6

Bei den spektroskopischen Untersuchungen zeigte sich, dass bei der Messung mit der Na-FITC-Farbstofflösung nur UV-spektroskopische Messungen auswertbar waren. Die Fluoreszenzspektroskopie lieferte hier keine Ergebnisse. Bei der Messung des Dextrans mit 70000 g/mol war eine Detektion über UV-spektroskopische Methoden nicht möglich. Resultate erhält man hier aus fluoreszenzspektroskopischen Messungen.

Wie in Tabelle 5-4 deutlich wird, nimmt der Durchgang des Farbstoffes durch die Membran mit wachsendem Membranporendurchmesser zu.

Der Tabelle 5-5 zu entnehmende Wert, der durch die Membran gewanderten Stoffmenge bezogen auf die Membran mit 80 nm nominalem Porendurchmesser, ist auffällig niedrig.

Der osmotische Effekt, der bei der Messung durch das Wachstum des Tropfens auf der Feedseite der Membran zu beobachten war, trat bei der Dextranlösung wesentlich deutlicher zu Tage, als bei der Farbstofflösung. Die osmotischen Effekte waren so stark, dass die Messung mit höheren Dextrankonzentrationen von etwa 1 mmol/L nicht durchgeführt werden konnten, da der Tropfen auf der Membran binnen kurzer Zeit so groß wurde, dass er über die Membran in die Lösung gelangte. Bei den beschichteten Membranen war dieser Effekt nicht zu beobachten.

5.1.4.3 Diffusion Dextran 4 kDa durch Membran mit 30 nm Poren

In der unter 4.4.2 dargestellten Messzelle wurden in die Feedseite der Zelle die Dextranlösungen gegeben und in bestimmten Zeitintervallen die Konzentrationen auf der Feed- und Permeatseite ermittelt. Bei der Messung mit einem markierten Dextran ($M = 4000$ g/mol) ergab sich nach Formel 4-4 ein effektiver Diffusionskoeffizient von $1.455 \cdot 10^{-11}$ m²/s. Während bei der Messung die Konzentrationen auf der Permeatseite konstant zunahmen, war die Abnahme der Konzentration auf der Feedseite nicht immer konstant und stetig. Weiterhin fiel die Konzentration auf der Feedseite deutlich stärker ab, als die Stoffmenge an Dextran auf der Permeatseite zunahm. Auch unterlag die Konzentration der Feedseite deutlichen Schwankungen, stieg zwischen den Messwerten und fiel dann wieder ab. Zum Ermitteln eines einheitlichen effektiven Diffusionskoeffizienten, wurde dieser daher über den Konzentrationsanstieg auf der Permeatseite berechnet.

5.1.4.4 Diffusion Dextrangemisch durch Membran 30 nm Poren

Die Dextrane im Dextrangemisch waren nicht FITC markiert. Die Bestimmung der Dextran-konzentration in den Hälften der Messzelle erfolgte mittels GPC. In Abbildung 5-15 und Abbildung 5-16 werden die Konzentrationen auf der Feedseite und der Permeatseite dargestellt.

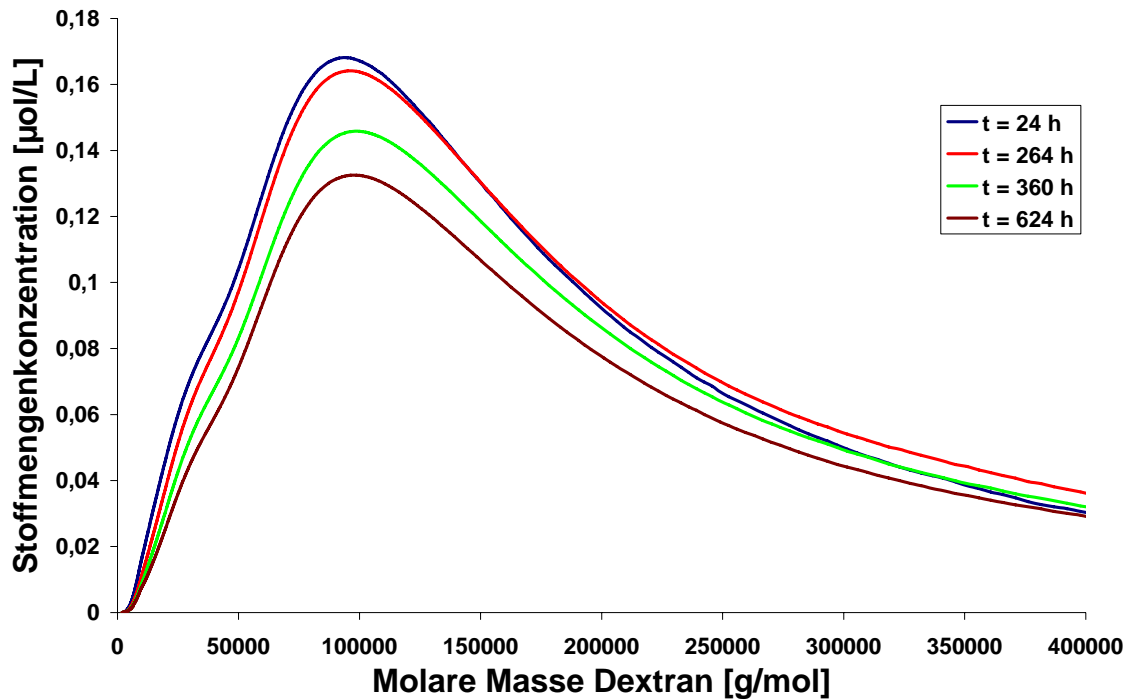


Abbildung 5-15: Abnahme der Dextrankonzentration auf der Feedseite.

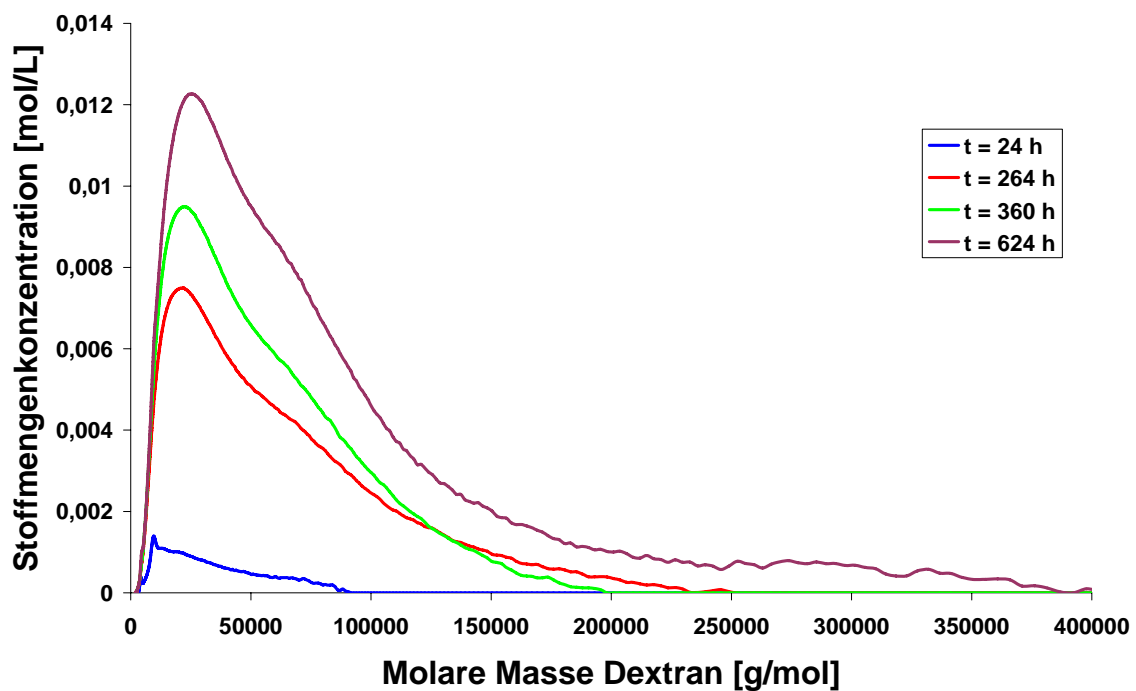


Abbildung 5-16: Zunahme der Dextrankonzentration auf der Permeatseite.

Ergebnisse

Abbildung 5-15 und Abbildung 5-16 zeigen, dass die Konzentration des Dextrangemisches auf der Feedseite abnahm und auf der Permeatseite zunahm. Wie in Abbildung 5-16 zu sehen ist, nahm die Konzentration von Dextranen mit einem Molekulargewicht von mehr als 100000 g/mol auf der Permeatseite zeitverzögert und deutlich langsamer zu. Auf der Permeatseite ist eine Verschiebung des Konzentrationsmaximums im Vergleich zur Feedseite in Richtung zu den kleineren Dextranen sichtbar.

Abbildung 5-17 zeigt die für die freie Diffusion nach Formel 4-5 berechnete freie Diffusion nach Stokes-Einstein. Grundlage der Berechnungen sind die hydrodynamischen Radien der Dextrane nach [85] und [86].

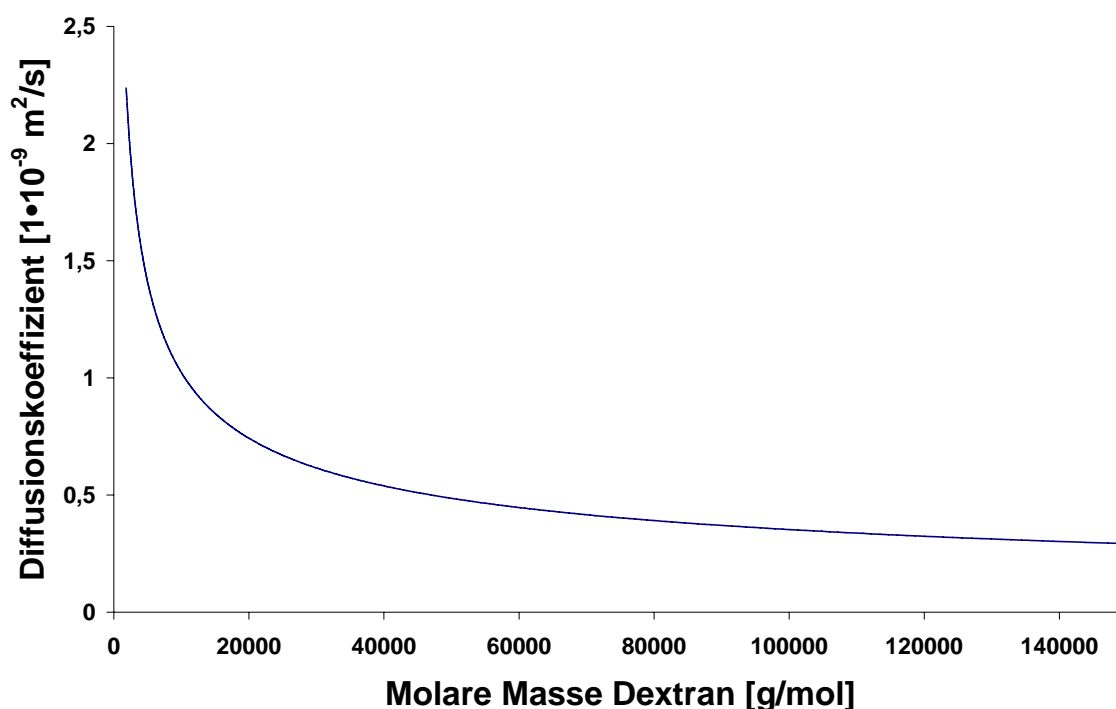


Abbildung 5-17: Freie Diffusion des Dextrans nach Stokes-Einstein (Formel 4-5).

Abbildung 5-17 verdeutlicht, dass mit geringerer Molmasse die Dextrane infolge ihres geringeren Moleküldurchmessers eine höhere freie Diffusionsgeschwindigkeit besitzen.

Abbildung 5-18 zeigt die durch die Diffusionsmessung bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten, berechnet über Formel 4-4, für alle im Dextrangemisch vorhandenen Dextrane.

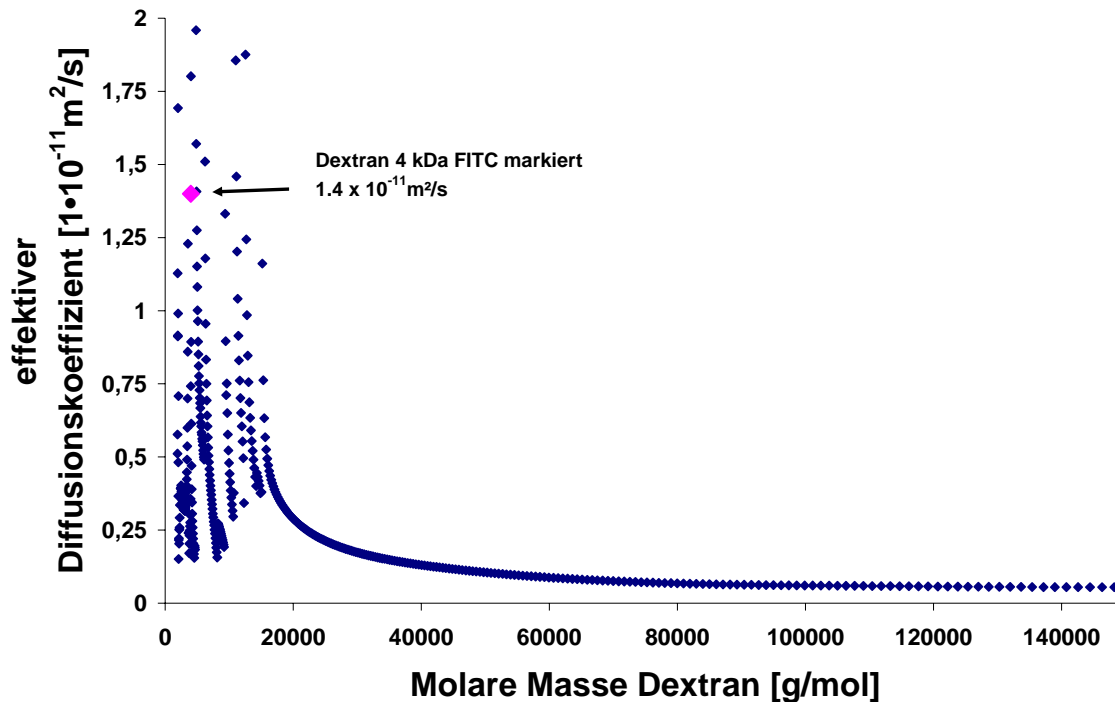


Abbildung 5-18: Diffusion des Dextransgemischs durch die Membran mit nominalem Porendurchmesser von 30 nm.

In Abbildung 5-18 fällt zunächst auf, dass die Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten eines Dextransgemisches, ermittelt über GPC Analyse, bei Dextransen mit einem Molekulargewicht kleiner als etwa 18000 g/mol deutlichen Schwankungen unterlag. Bei Dextransen kleiner 18000 g/mol wurde durch die GPC Daten die Zuordnung exakter effektiver Diffusionskoeffizienten unmöglich. Für Dextransen mit einem Molekulargewicht größer als 18000 g/mol lassen die GPC Daten dagegen einen Zusammenhang zwischen molarer Masse und effektivem Diffusionskoeffizient erkennen. Wie bei der freien Diffusion nach Stokes-Einstein nimmt mit steigender molarer Masse auch der effektive Diffusionskoeffizient stetig ab. Da die Membran eine Barriere für die Dextrans darstellt, ist der effektive Diffusionskoeffizient um etwa zwei Größenordnungen kleiner als der Diffusionskoeffizient nach Stokes-Einstein. Als Vergleich der mittels GPC bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten mit Werten aus der Diffusionsmessung FITC markierter Dextrans, ist der Wert des FITC markierten Dextrans mit einem Molekulargewicht von 4000 g/mol in Abbildung 5-18 mit aufgenommen. Berücksichtigt man die stetige Zunahme des effektiven Diffusionskoeffizienten mit fallendem Molekulargewicht, so fällt der Wert für das FITC markierte Dextran mit $1,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ erwartungsgemäß aus. Dextransen mit niedrigerem Molekulargewicht, also auch niedrigerem Durchmesser passieren die Membranbarriere schneller als Dextransen mit hohem Molekulargewicht. In Abbildung 5-20 ist der Quotient aus dem gemessenen effektiven Diffusionskoeffizient und dem der freien Diffusion gegen die molare Masse der Dextransen aufgetragen.

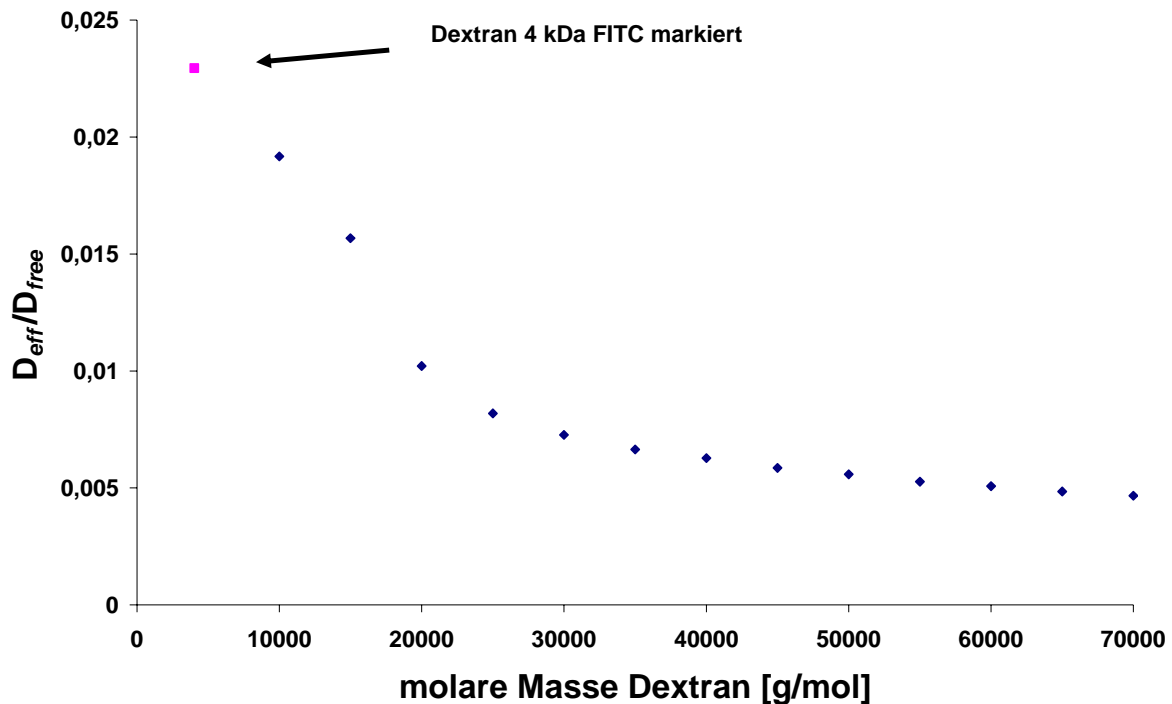


Abbildung 5-19: Grad der Hinderung der Dextrane durch die Membran mit nominalem Porendurchmesser von 30 nm abhängig von der Größe der Dextrane.

Dieser Quotient gibt Aufschluss über den Grad der Behinderung der freien Diffusion der Dextrane durch die Membran. Wäre keine Hinderung vorhanden, dann müsste dieser Quotient aus effektivem und freiem Diffusionskoeffizient gleich eins sein. Der Quotient wird mit steigender molarer Masse der Dextrane deutlich kleiner. Die Behinderung der Diffusion der Dextrane nimmt also mit steigender molarer Masse der Dextrane zu.

5.1.4.5 Diffusion Protein durch Membran mit 80 nm Poren

Hier wurde die Diffusionsmessung durch die Membran in der Standardmesszelle, alternativ zur Diffusion von Dextranlösungen, mit einer Lösung des mit radioaktivem ^{125}I markiertem Proteins Ubiquitin durchgeführt. Die Ermittlung der Konzentration des Ubiquitin auf der Feed- und Permeatseite der Messzelle erfolgte mittels γ -Counter.

In Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21 sind die Konzentrationsabnahmen der Ubiquitinlösung auf der Feedseite der Messzelle bzw. die Konzentrationszunahmen auf der Permeatseite der Messzelle dargestellt.

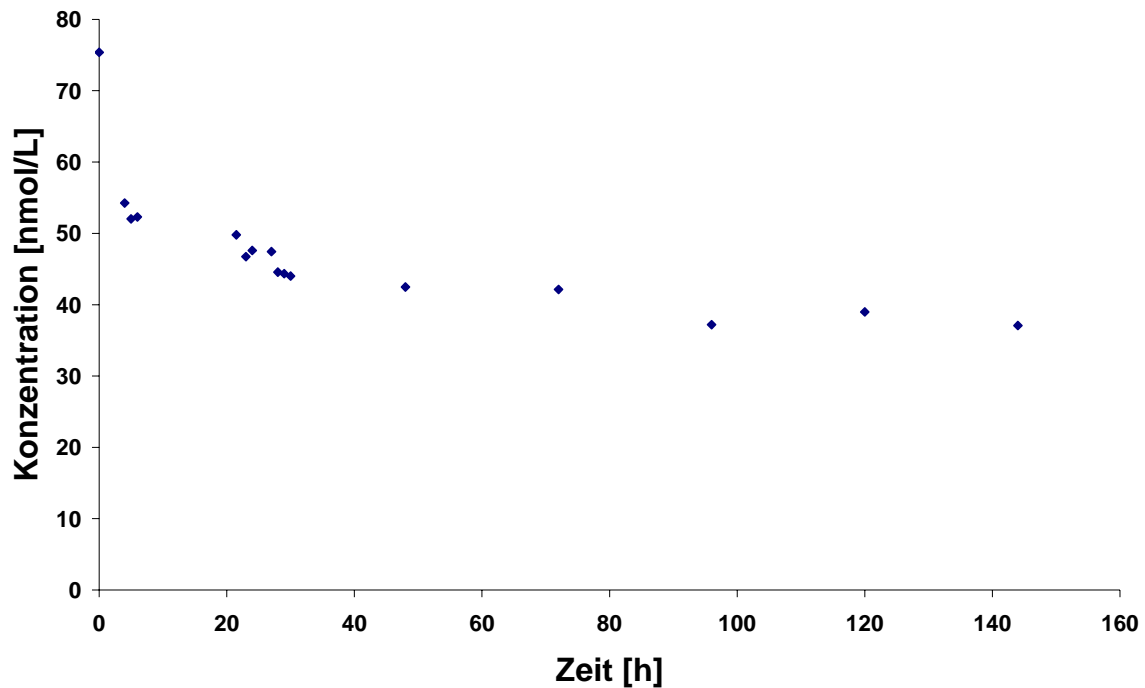


Abbildung 5-20: Konzentration des ^{125}I -markierten Ubiquitins auf der Feed – Seite vs. Zeit.

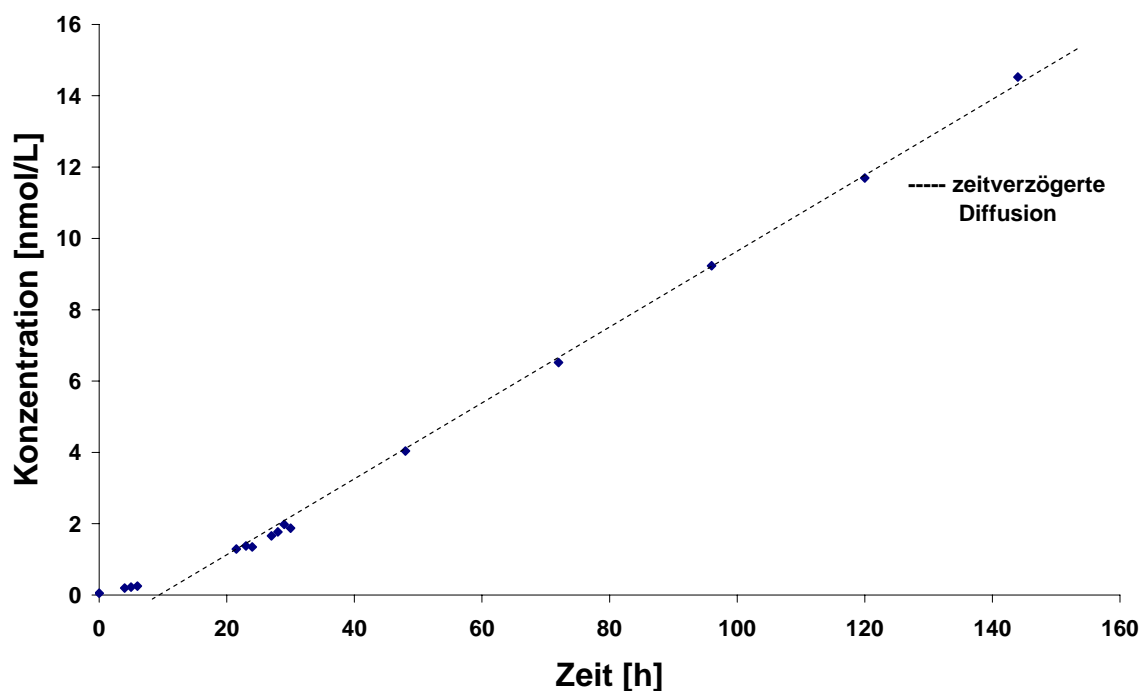


Abbildung 5-21: Konzentration des ^{125}I -markierten Ubiquitin auf der Permeat – Seite vs. Zeit.

Die Diffusionsmessung mit radioaktiv markierten Molekülen, wie hier im speziellen Fall mit Ubiquitin, ermöglicht eine sehr leichte und sehr genaue Detektion der markierten Moleküle. Selbst bei dem Einsatz von Konzentrationen im Bereich weniger Nanomol pro Liter ist eine Detektion möglich. Die für Diffusionsmessungen typischen Verläufe der Konzentrationen auf der Feedseite und auf der Permeatseite sind in Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21 gut zu erkennen. Starke Schwankungen der Konzentrationen können weder auf der Feedseite noch

Ergebnisse

auf der Permeatseite festgestellt werden. Als Ergebnis der Diffusionsmessung erhält man für die Diffusion von Ubiquitin einen effektiven Diffusionskoeffizienten von $5.23 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Wie in Tabelle 5-6 und Tabelle 5-7 zu erkennen, wird jedoch ein Großteil des Ubiquitins auf der Feedseite adsorbiert. Daher ist die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten hier idealer Weise nur über den Konzentrationsanstieg auf der Permeatseite zu berechnen. Lässt man die Entwicklung auf der Feedseite unberücksichtigt, so ergibt sich über den Konzentrationsanstieg auf der Permeatseite ein effektiver Diffusionskoeffizient von $2.71 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Der Diffusionskoeffizient für die freie Diffusion, ermittelt nach Stokes-Einstein für die Diffusion vergleichbarer Moleküle mit einem Durchmesser von 3 nm liegt bei $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Der bestimmte effektive Diffusionskoeffizient des radioaktiv markierten Ubiquitins durch die Membran liegt mit $2.71 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ also höher als der Wert für die freie Diffusion eines vergleichbaren Moleküls. Zu erklären ist diese Beobachtung dadurch, dass noch immer freies ^{125}I in der Lösung vorhanden gewesen ist. Freies ^{125}I besitzt einen viel höheren Diffusionskoeffizienten und verfälscht somit das Ergebnis. Weiterhin erkennt man auf der Permeatseite, dass die Diffusion durch die Membran zeitverzögert erfolgt. Dies kann ein Indiz darauf sein, dass das zunächst Adsorption an den Porenwänden der Membran bzw. in der Membran stattgefunden haben muss. Sind die freien Plätze für die Adsorption belegt, lässt sich die eigentliche Diffusion des Proteins durch die Membran feststellen. Diese Zeitverzögerung kann nach Abbildung 5-21 auf etwa 10 Stunden abgeschätzt werden.

Da die Methode es auch ermöglicht, die Stoffmenge an Ubiquitin zu bestimmen, die an den Gefäßwandungen, der Membran und an den Magnetührstäbchen adsorbiert, bzw. im Polymermaterial absorbiert wurde, lässt sich die in Tabelle 5-6 und Tabelle 5-7 dargestellte Verteilung des Proteins in der Messzelle ableiten.

Tabelle 5-6: Verteilung des adsorbierten Ubiquitins

	Counts Per Minute	Stoffmenge [nmol]	Prozentuale Verteilung [%]
Gesamtes eingebrachtes markiertes Ubiquitin	1816671	3.172	100
Membran	151308	0.264	8.3
Magnetührstäbchen Permeat	1419	0.003	0.1
Magnetührstäbchen Feed	51188	0.089	2.8
Teflon Permeat	12697	0.022	0.7
Teflon Feed	177761	0.310	9.8
Glas Feed	116391	0.203	6.4
Glas Permeat	8465	0.015	0.5
Finalstand Feed auf Zellvolumen	908780	1.587	50.0
Finalstand Permeat auf Zellvolumen	388662	0.679	21.4

Tabelle 5-7: Absorbiertes Ubiquitin pro m²

Adsorption an der Membran	
Membranfläche [m ²] einseitig:	$6.36 \cdot 10^{-5}$
Membranoberfläche doppelseitig [m ²]:	$1.27 \cdot 10^{-4}$
Adsorption [mol/m ²]:	$2.08 \cdot 10^{-6}$

5.2 Herstellung und Charakterisierung von Kompositmembranen

5.2.1 Charakterisierungsmethoden BVT

5.2.1.1 Vorversuch

Um eine Erhöhung der Stabilität der Polymerfilme durch den Belichtungsvorgang zu untersuchen, wurden die Polymerfilme nach entsprechender Behandlung in ein Chloroformbad gegeben und die Resistenz der Filme gegen das Lösemittel untersucht (vergleiche 4.5).

Als erstes ließ sich erkennen, dass sich Polymerfilme, die nicht durch UV- Licht nachvernetzt wurden, im Chloroformbad direkt wieder auflösten, wo hingegen belichtete Polymerfilme selbst nach längerem Chloroformkontakt beständig blieben.

Ein direkter Einfluss des Photoinitiators auf die Reaktion zeigte sich nicht. Auch die Polymerfilme, die keinen Photoinitiator enthielten, zeigten sich nach der Belichtung gegenüber Chloroform resistent.

Tabelle 5-8: BVT Filme

Polymer	Konzentration der Polymer- lösung [g/L]	Anteil Lutricin TPO bezogen auf den Anteil an Polybutadien [%]	Volumen der Lösung auf dem Wafer [μL]	Belichtungs- zeit [min]	Optische Begut- achtung des Films nach Lösemittel- kontakt
BVT 2-6	5	5	80	0	Komplettes Ablösen des Films
BVT 2-6	5	0	80	60	Ablösen des Films kaum sichtbar
BVT 43	5	5	80	60	Ablösen des Films kaum sichtbar

5.2.1.2 Infrarotspektroskopische Vermessung des Polymers BVT

Um den Einfluss einer Nachvernetzung des Polymers mittels UV-Licht zu untersuchen und ggf. die Zersetzung eines der Polymerblöcke durch den Einsatz von kurzwelligem UV-Licht zu untersuchen, wurden KBr Presslinge mit dem Polymer beschichtet und die Proben einmal mit Filter und einmal ohne Filter belichtet.

In Abbildung 5-22 bis Abbildung 5-25 werden die aufgenommenen Infrarotspektren von BVT 2-6 und BVT 43 vor und nach den Belichtungen dargestellt.

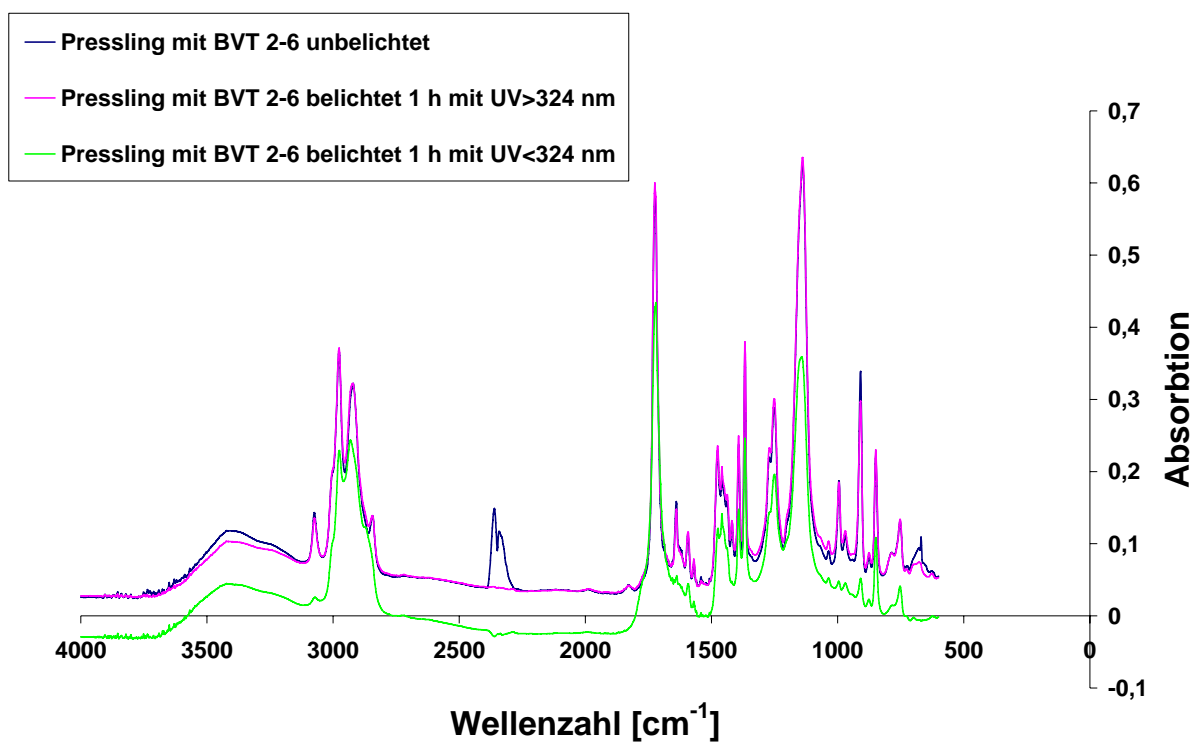


Abbildung 5-22: IR Spektrum BVT 2-6; kompletter Messbereich.

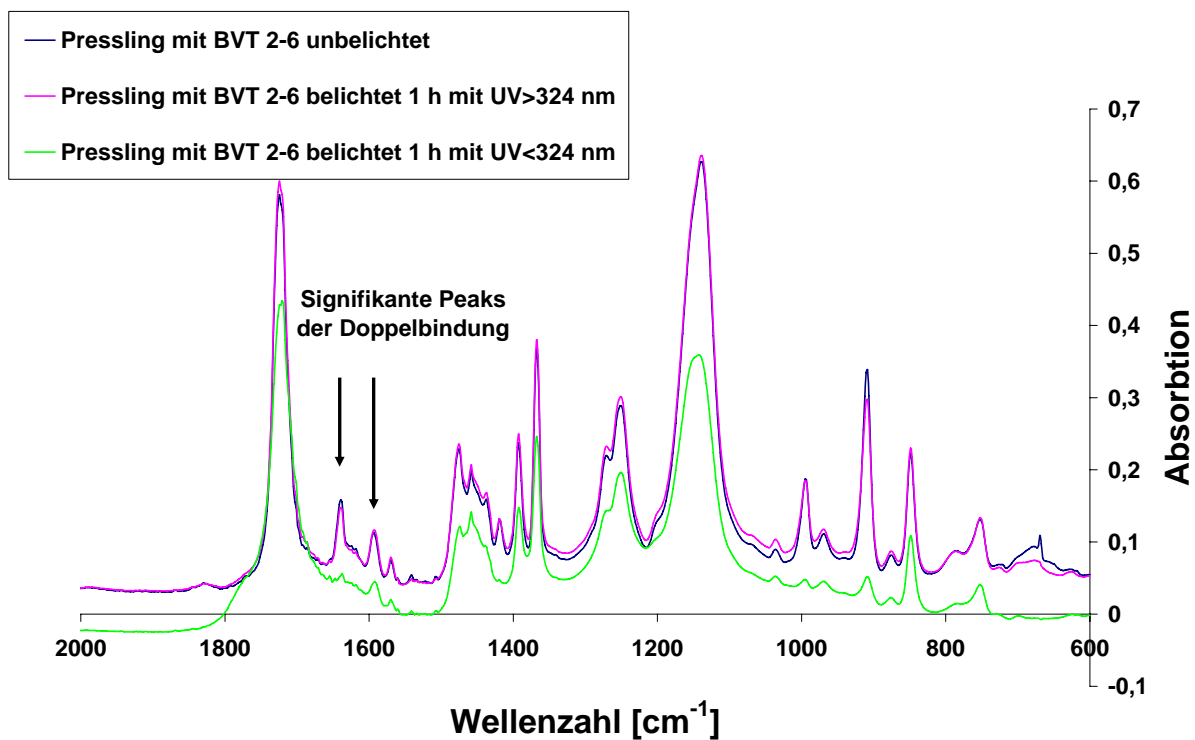


Abbildung 5-23: IR-Spektrum BVT 2-6; Messbereich 2000 cm⁻¹ - 600 cm⁻¹.

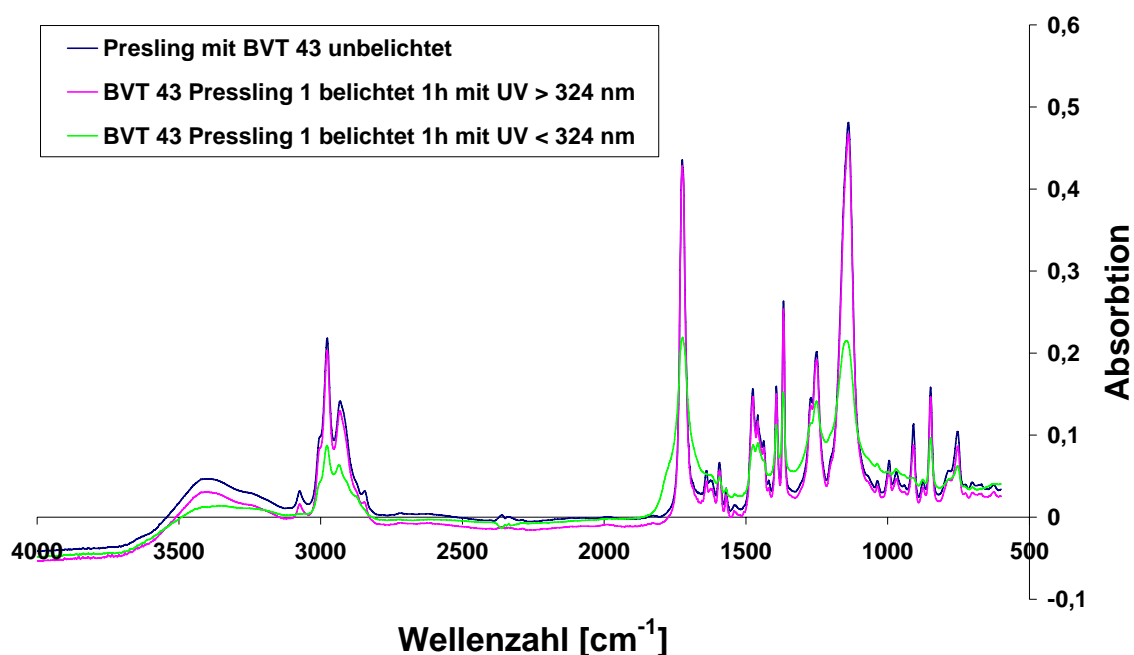


Abbildung 5-24: IR Spektrum BVT 43; kompletter Messbereich.

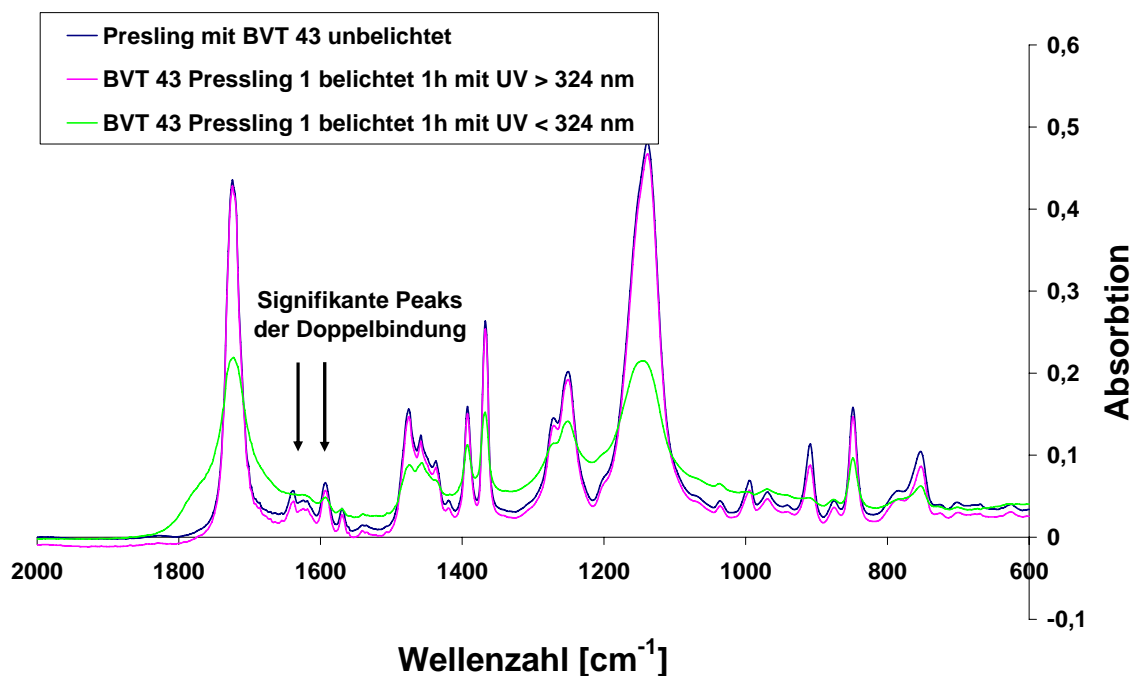


Abbildung 5-25: IR-Spektrum BVT 43; Messbereich 2000 cm^{-1} -600 cm^{-1} .

Die Spektren von BVT 2-6 und BVT 43 zeigen identische Signale. Die genaue Zuordnung der Signale befindet sich in Tabelle 5-9. In Abbildung 5-23 und Abbildung 5-25 sind von den Infrarotspektren die Messbereiche 2000 cm^{-1} – 600 cm^{-1} dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die signifikanten Signale der C=C Doppelbindung des BVT bei 1654 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} ,

Ergebnisse

die Signale der C=O Bindung des *tert*-Butylmethacrylat bei 1724 cm^{-1} und seine C-O Bindung bei 1141 cm^{-1} . Die Belichtung mit UV Licht der Wellenlänge $\lambda > 324\text{ nm}$ bewirkt kaum eine Änderung im Spektrum, wo hingegen die Abnahme aller Signale nach der UV Belichtung mit UV Licht der Wellenlänge $\lambda < 324\text{ nm}$ beobachtet werden kann. Sehr deutlich erkennbar ist die Abnahme der Absorptionssignale bei den Doppelbindungen und bei den Signalen, die dem TBMA-Block zuzuordnen sind.

Tabelle 5-9: Zuordnung der Peaks

Wellenzahl [cm^{-1}]	Bindung	Schwingungsart	Zugeordnetes Polymersegment
3431	= N-H	Valenzschwingung	Poly(2-vinylpyridin)
3078	C = C-H	Valenzschwingung	Poly(2-vinylpyridin) & Poly(butadien)
2985	C-H	Valenzschwingung	Poly(<i>tert</i> -butylmethacrylat) & Poly(butadien)
2916	C-H	Valenzschwingung	Poly(<i>tert</i> -butylmethacrylat) & Poly(butadien)
1725	C = N-	Valenzschwingung	Poly(2-vinylpyridin)
1724	C=O	Valenzschwingung	Poly(<i>tert</i> -butylmethacrylat)
1654	C=C Doppelbindung	Valenzschwingung	Poly(butadien) & Poly(2-vinylpyridin)
1595	C=C Doppelbindung	Valenzschwingung	Poly(butadien) & Poly(2-vinylpyridin)
1141	C-O	Valenzschwingung	Poly(<i>tert</i> -butylmethacrylat)

5.2.1.3 Ellipsometrische Schichtdickenbestimmung bei BVT Filmen

Die Polymerfilme wurden über Spin-Casting von Polymerlösungen auf Siliziumwafern hergestellt und die Schichtdicken anschließend mittels Ellipsometer bestimmt. Abbildung 5-26 beschreibt den Einfluss des Polymers und der Polymerkonzentration in den Lösungen auf die Filmdicke, wo hingegen Abbildung 5-27 Erkenntnisse über den Einfluss der Umdrehungsgeschwindigkeit des Wafer liefert. Die hier vermessenen Filme wurden mit einen kommerziell erhältlichen Spin-coater hergestellt.

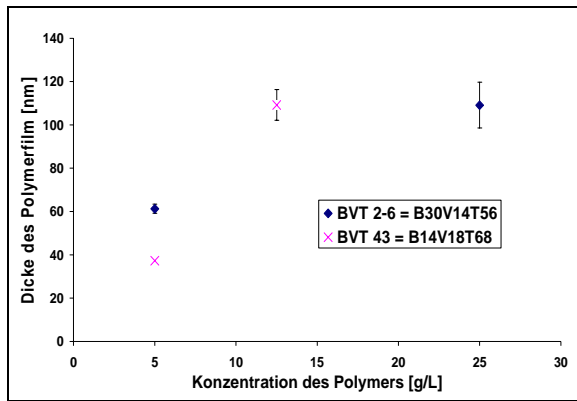


Abbildung 5-26: Einfluss der Zusammensetzung des Polymers und der Polymerkonzentration im Lösemittel CHCl_3 bei Spin-Casting mit 2000 rpm.

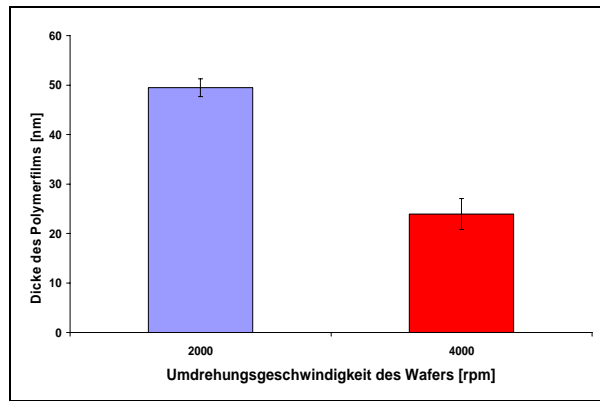


Abbildung 5-27: Einfluss der Umdrehungsgeschwindigkeit auf die Filmdicke; Polymer: BVT 2-6 Konzentration: 5 g/L.

Abbildung 5-26 verdeutlicht, dass bei einer Erhöhung der Polymerkonzentration unter gleichen Beschichtungsbedingungen dickere Polymerfilme hergestellt werden. Aus Abbildung 5-27 wird ersichtlich, dass durch eine Verdoppelung der Umdrehungsgeschwindigkeit beim Spin-coating etwa mit einer Halbierung der Filmdicke zu rechnen ist.

Tabelle 5-10 verdeutlicht den Einfluss des beim Spin-Casting auf den Wafer aufgetragenen Volumens der Lösung.

Tabelle 5-10: Aufgebrachtes Volumen /Schichtdicke - Umdrehungsgeschwindigkeit Spin-Caster = 2000 rpm

Polymer	Lösemittel	Konzentration [g/L]	Aufgebrachtes Volumen [μL]	Schichtdicke [nm]
BVT 2-6	CHCl_3	5	80	60.0
			400	63.2

Das Volumen der auf den Wafer aufgetragenen Lösung hat nur einen geringen Einfluss auf die Schichtdicke.

5.2.1.4 Homogenität der BVT Filme im Lichtmikroskop

Die Aufnahmen in Abbildung 5-28 bis Abbildung 5-31 zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen der auf Si-Wafern angefertigten BVT Filme.



Abbildung 5-28: Lichtmikroskopische Abbildung des gesamten BVT 2-6 Filmes auf Si-Wafer. Filmherstellung aus Polymerlösung mit $c(\text{BVT 2-6}) = 5 \text{ g/L}$ in CHCl_3 bei 2000 rpm: Größe des Bildausschnitts etwa 10 mm.

Wie in Abbildung 5-28 zu erkennen, wird durch das Spin-Casting der Wafer komplett und homogen mit einem Polymerfilm überzogen. An den Rändern des Films treten Unregelmäßigkeiten auf. Doch auch im Polymerfilm sind vereinzelt Defekte sichtbar.

Ergebnisse

Bei stärkerer Vergrößerung der Filme zeigt sich, dass neben den Inhomogenitäten durch Verschmutzungen oder Beschädigungen auf dem Wafer, wie in Abbildung 5-29 gezeigt, auch Hell-Dunkelkontraste im Film auftreten. Diese Hell-Dunkelkontraste sind auf Schwankungen der Schichtdicke des Polymerfilms zurückzuführen, lassen sich jedoch hier nicht genauer quantifizieren. Diese Dickenunterschiede sind durch ellipsometrische Messungen nicht zu erfassen, da das Ellipsometer den Mittelwert der Schichtdicke über eine Fläche von etwa 5 mm^2 angibt.

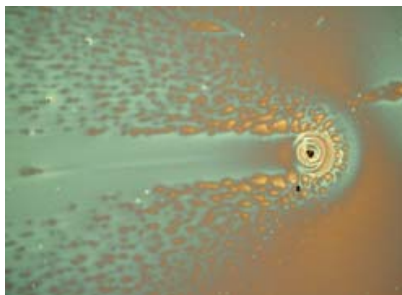


Abbildung 5-29: Verunreinigung auf dem Wafer; $c(\text{BVT 2-6}) = 5 \text{ g/L}$ bei 2000 rpm ; Größe des Bildausschnitts: etwa 2 mm .



Abbildung 5-30: Zentrum des Wafers; $c(\text{BVT 2-6}) = 5 \text{ g/L}$ bei 2000 rpm ; Größe des Bildausschnitts: etwa 2 mm .

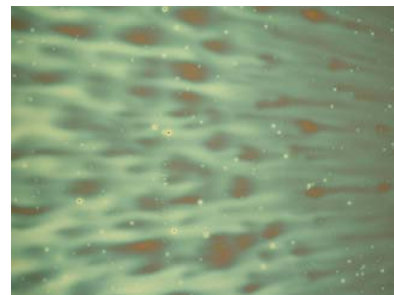


Abbildung 5-31: Rand des Wafers; $c(\text{BVT 2-6}) = 5 \text{ g/L}$ bei 2000 rpm ; Größe des Bildausschnitts: etwa 2 mm .

5.2.1.5 Oberflächenbeschaffenheit äquilibrierter BVT Filme im AFM

Abbildung 5-32 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des beschichteten Si-Wafers, der in Abbildung 5-33 und Abbildung 5-34 mittels AFM untersucht wurde. Der Film besteht hier aus einem Polymer aus der Serie von F. Schacher mit der Bezeichnung BVT 2-4. Das Polymer hat die Zusammensetzung $\text{B}_{37}\text{V}_{17}\text{T}_{46}$ ^{116,7}. Der Film wurde an der Universität Bayreuth von A. Sperschneider einer Äquilibration unterzogen [100].

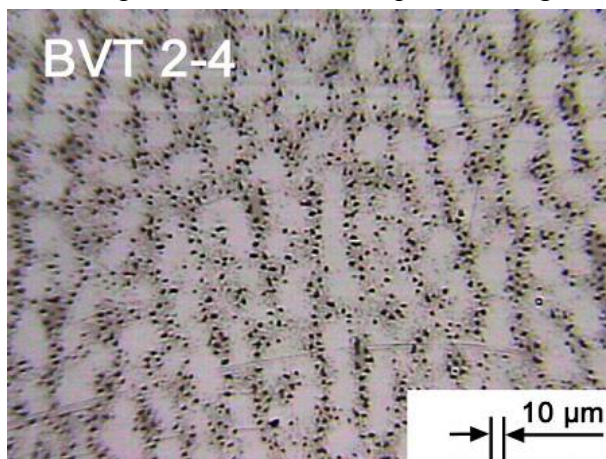


Abbildung 5-32: Lichtmikroskopisches Bild eines BVT 2-4 Filmes auf Si-Wafer. Filmherstellung aus Polymerlösung mit $c(\text{BVT 2-4}) = 5 \text{ g/L}$ in CHCl_3 bei 2000 rpm .

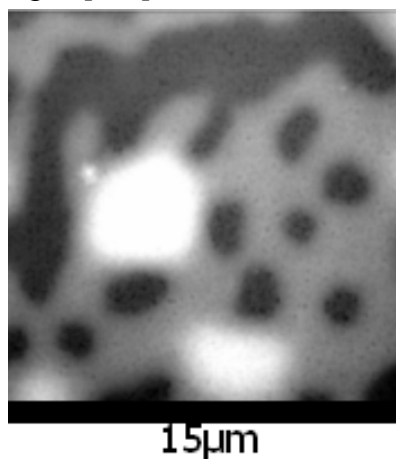


Abbildung 5-33: Topografische AFM Aufnahme des Polymerfilms; Farbübergang schwarz \rightarrow weiß = $0 \rightarrow 50 \text{ nm}$.

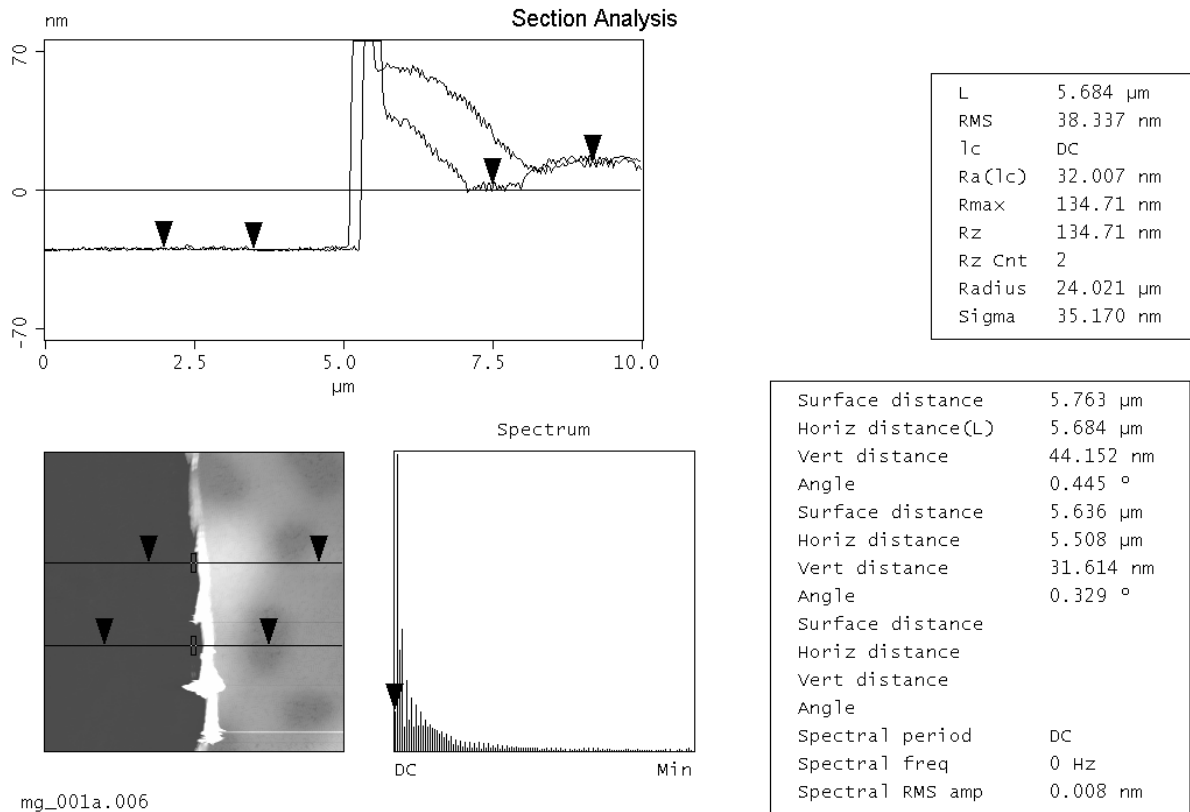


Abbildung 5-34: Querschnittsanalyse des Polymerfilms.

Die Untersuchungen bestätigen, dass auch die Hell-Dunkelunterschiede in Abbildung 5-31 auf topografische Höhenunterschiede zurückzuführen sind. Dies lässt sich aus dem direkten Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 5-32 mit dem topografischen AFM Profil in Abbildung 5-33 und Abbildung 5-34 ableiten. In der Tabelle der Querschnittsanalyse findet man unter „Vert distance“, die beiden Messpunkte 44.2 nm und 31.6 nm. Diese Messwerte beschreiben die Differenz zwischen Waferoberfläche und Polymerfilmoberfläche, also die Dicke des Polymerfilms an zwei verschiedenen Stellen. Wie aus den beiden Messwerten hervorgeht, unterliegt die Filmdicke Schwankungen. Allein der Unterschied, der durch diese zwei Messpunkte sichtbar wird, beträgt mehr als 10 nm. Nach den Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop und AFM lässt sich über die Filme festhalten: Die durch Spin-Casting hergestellten Polymerfilme bedecken den Wafer komplett, die Schichtdicken der Filme unterliegen Schwankungen. Abbildung 5-33 lässt erkennen, dass die Unterschiede in der Polymerfilmdicke auf einer verhältnismäßig große Fläche (hier 15 μm²) zu finden sind und ggf. auf dem gesamten Film zu finden sind.

5.2.1.6 Hydrophilie der Polymerfilme über Kontaktwinkelmessungen

Auf sechs mit BVT beschichteten Wafer wurde ein Wassertropfen mit dem Volumen von 5 μL aufgetragen. Die Kontaktwinkel der Wassertropfen auf der BVT Oberfläche wurden bestimmt. Der gemessene Kontaktwinkel betrug im Mittel $82.2 \pm 2^\circ$, unabhängig davon, ob es sich um einen Polymerfilm aus BVT 2-6 oder BVT 43 handelte. Da Wasser hydrophil ist, kann bei hydrophilen Oberflächen eine komplette Spreitung des Wassertropfens auftreten. In

Ergebnisse

einem solchen Fall beträgt der Kontaktwinkel 0° . Da der hier gemessene Kontaktwinkel über 80° betrug, kann hier festgehalten werden, dass der Polymerfilm sehr hydrophob ist.

5.2.1.7 Übertragung der Filme auf die Membran

Mit BVT Filmen beschichtete Kochsalzeinkristalle wurden in Wasser aufgelöst und der an der Wasseroberfläche treibende Polymerfilm durch die Absenkung des Wasserspiegels auf die sich im Wasser befindliche Supportmembran abgesenkt. Man spricht hier von surface-lowering. Bei der Durchführung fiel auf, dass der erste Kontakt des Polymerfilms zur Supportmembran nach Absenken der Wasseroberfläche an den Rändern des Filmes erfolgte und es dort durch Adhäsionskräfte zu einer Bindung kam. Wassereinschlüsse zwischen Film und Trägermembran ließen sich hierdurch kaum vermeiden. Der Film schloss, wie die Hülle eines Ballons, einen Wassertropfen zwischen Film und Membran ein. (siehe Abbildung 5-35)

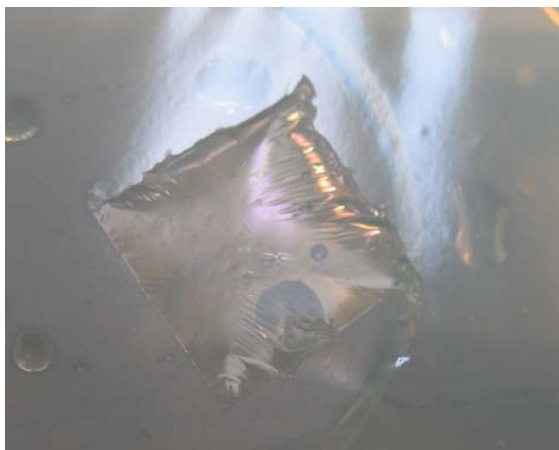


Abbildung 5-35: Wassereinschluss zwischen Polymerfilm und Membran.

Durch Ablegen der Membran auf Zellstoff wurde das eingeschlossene Wasser jedoch rasch durch die Membran abtransportiert, der Polymerfilm senkte sich ganz auf die Membran ab und wurde dort über Adhäsionskräfte fixiert. Beim Vergleich mit einer Ballonhülle wird klar, dass der Polymerfilm hier nicht nur straff und eben auf der Membran abgelegt wurde, sondern auch Falten auf der Oberfläche werfen kann.

5.2.1.8 Oberfläche der Kompositmembran im Lichtmikroskop

In Abbildung 5-36 bis Abbildung 5-39 sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer BVT beschichteten Kompositmembran dargestellt. Als Supportmembran fungiert hier eine PET – track-etched Membran mit nominalem Porendurchmesser von 80 nm. Abbildung 5-40 zeigt weiterhin eine BVT beschichtete Kompositmembran, bei der eine Ionenstrahl geätzte Membran aus PET mit nominalem Porendurchmesser von 400 nm als Trägermembran fungiert.

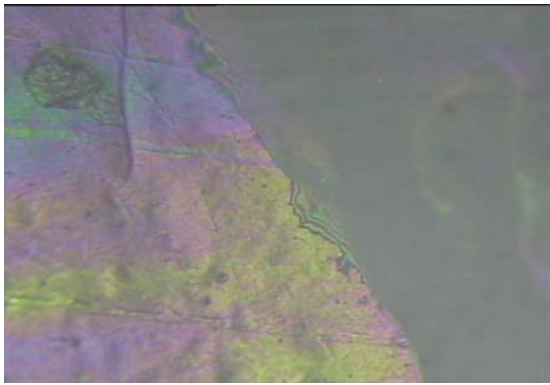


Abbildung 5-36: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kompositmembran; Support: PET Membran mit 80 nm nominalem Porendurchmesser; c(BVT 2-6) = 25 g/L bei 2000 rpm; Filmdicke: ~ 100 nm; Wasserfilm auf der Membran.

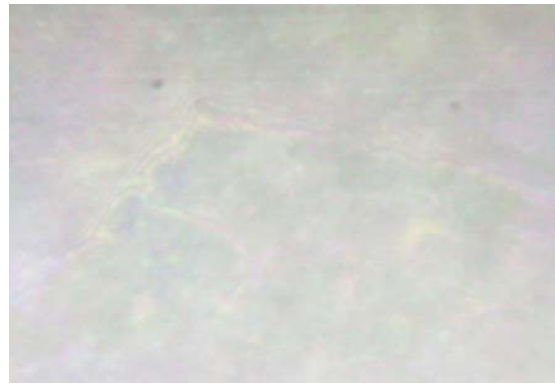


Abbildung 5-37: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kompositmembran; Support: PET Membran mit 80 nm nominalem Porendurchmesser; c(BVT 2-6) = 25 g/L bei 2000 rpm; Filmdicke: ~ 100 nm.

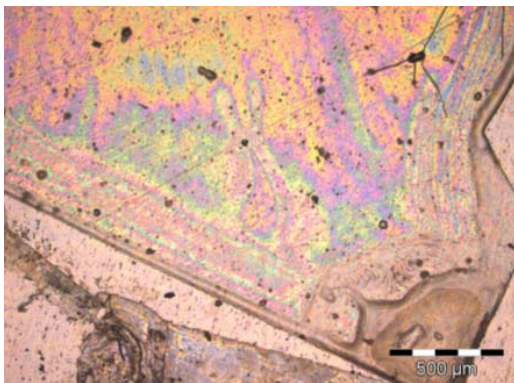


Abbildung 5-38: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kompositmembran; Support: PET Membran mit 80 nm nominalem Porendurchmesser; c(BVT 2-6) = 25 g/L bei 2000 rpm; Filmdicke: ~ 100 nm; Rand des Polymerfilms mit dem Übergang zur Supportmembran.

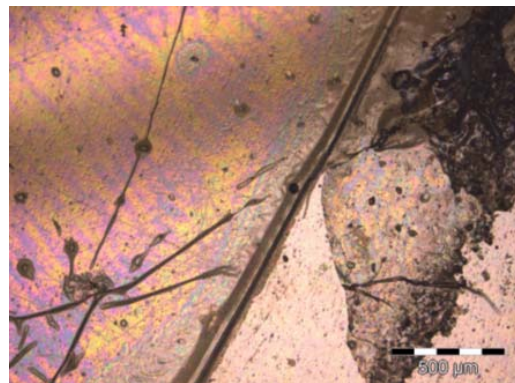


Abbildung 5-39: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kompositmembran; Support: PET Membran mit 80 nm nominalem Porendurchmesser; c(BVT 2-6) = 25 g/L bei 2000 rpm; Filmdicke: ~ 100 nm; Rand des Polymerfilms und Übergang zur Supportmembran.



Abbildung 5-40: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kompositmembran; Support: PET Membran mit 400 nm nominalem Porendurchmesser, $c(\text{BVT } 2-6) = 25 \text{ g/L}$ bei 2000 rpm; Filmdicke: $\sim 100 \text{ nm}$; Wasserfilm unter der Membran; Weiße Punkte: Poren der Supportmembran unter dem Polymerfilm.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen einen geschlossenen Polymerfilm auf der Supportmembran. In Abbildung 5-36 ist zu erkennen, dass der Polymerfilm hydrophob ist. Auf den Film aufgebrachtes Wasser zog sich vom Film direkt wieder zurück. Abbildung 5-37 zeigt Falten im Polymerfilm, die noch deutlicher in Abbildung 5-40 zu erkennen sind. Die Inhomogenitäten in der Schichtdicke des Polymerfilms spiegeln sich in Abbildung 5-36, Abbildung 5-38 und Abbildung 5-39 durch die verschiedenen Farben des Films wider. Abbildung 5-40 zeigt eine zentral durch die Aufnahme verlaufende Falte, die beim Absenken des Films auf die Membran entstanden ist. Ebenfalls gut zu erkennen sind hier die vom Polymerfilm abgedeckten Membranporen, die aufgrund der Lichtbrechung durch den Polymerfilm hier weiß erscheinen.

5.2.1.9 Oberflächenstruktur der Kompositmembran im REM

Die Kompositmembranen, bestehend aus einem BVT Film auf einer PET – Supportmembran, wurden mit Gold besputtert und anschließend im Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Abbildung 5-41 bis Abbildung 5-44 zeigen im Direktvergleich die unbeschichtete PET Supportmembran und die beschichtete Kompositmembran.

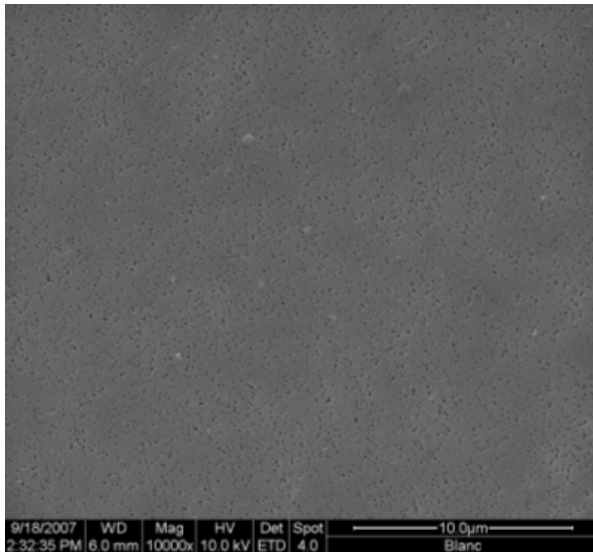


Abbildung 5-41: REM Aufnahme der Ausgangsmembran mit nominalem Porendurchmesser 80 nm; Größe des Bildausschnitts: etwa 25 µm.

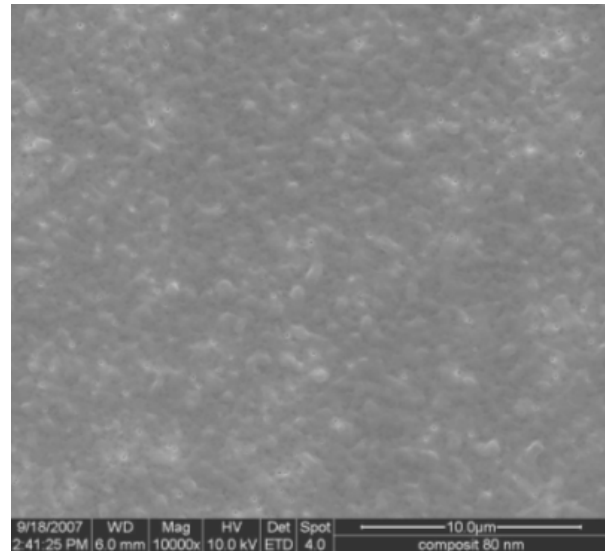


Abbildung 5-42: REM Aufnahme der Kompositmembran; Film auf Support mit nominalem Porendurchmesser 80 nm; Größe des Bildausschnitts: etwa 25 µm.

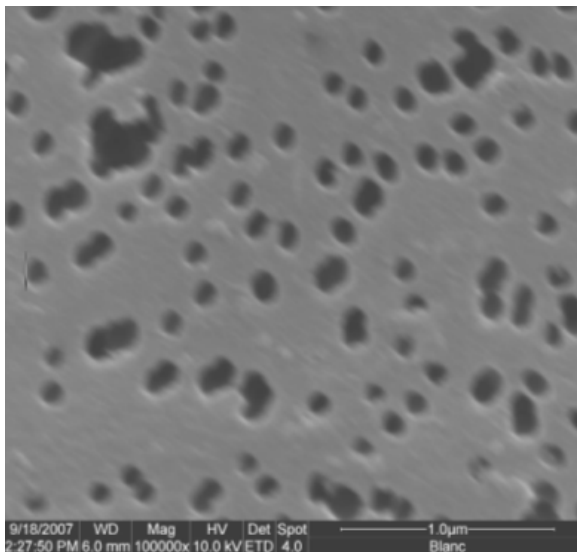


Abbildung 5-43: REM Aufnahme der Ausgangsmembran mit nominalem Porendurchmesser 80 nm; Größe des Bildausschnitts: etwa 25 µm.

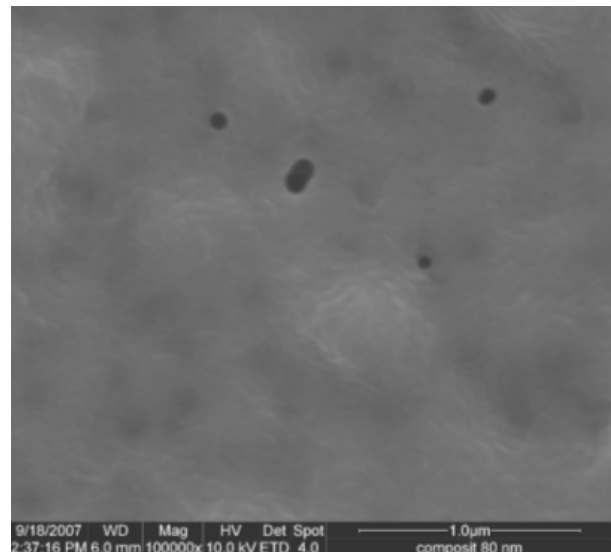


Abbildung 5-44: REM Aufnahme der Kompositmembran; Film auf Support mit nominalem Porendurchmesser 80 nm; Größe des Bildausschnitts: etwa 25 µm.

Die Rasterelektronenmikroskopie bestätigt die Aussagen über die Beschaffenheit des Filmes, die zuvor nach Sichtung der lichtmikroskopischen Aufnahmen getroffen wurden. Die homogene Bedeckung der Membranoberfläche und der Membranporen durch den Polymerfilm ist gut zu erkennen. Speziell in Abbildung 5-44 lassen sich Membranporen unter dem Polymerfilm erkennen. Wie diese Abbildung weiterhin zeigt, ist der Polymerfilm nicht defektfrei.

Ergebnisse

5.2.1.10 Kontaktwinkel der beschichteten Membranoberfläche

Auf die Ausgangsmembranen und die Kompositmembranen wurden je 5 μL Wasser aufgebracht und der Kontaktwinkel des Tropfens auf dem Material bestimmt. Abbildung 5-45 zeigt die Ergebnisse im Vergleich der unbeschichteten Membran zur Kompositmembran.

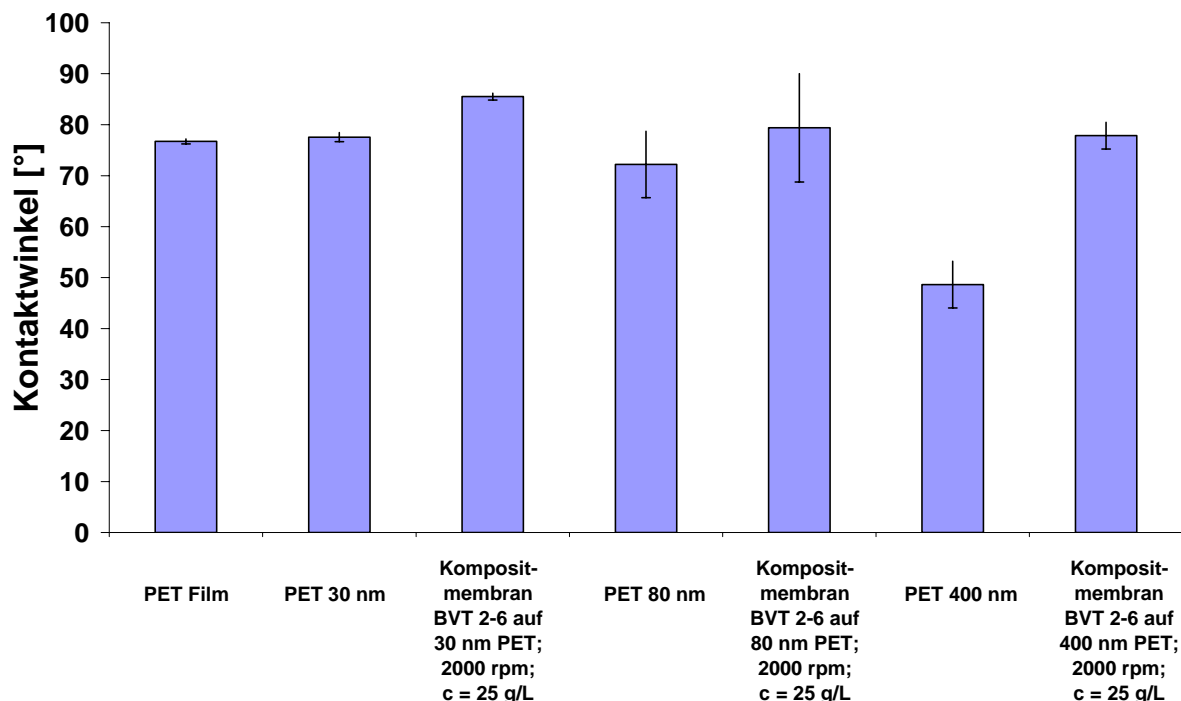


Abbildung 5-45: Kontaktwinkelmessung einer PET-Folie und bei BVT Kompositmembranen.

Betrachtet wurden bei der Kontaktwinkelbestimmung drei verwendete Supportmembranen, mit 30 nm, 80 nm und 400 nm nominalem Porendurchmesser und drei auf Basis dieser Supportmembranen hergestellte Kompositmembranen mit BVT 2-6 als Trennfilm. Die Kontaktwinkel einer PET Folie wurden ebenfalls aufgenommen. Auffällig ist, dass die Kontaktwinkel von PET Folie und PET Membran mit 30 nm nominalen Porendurchmessern fast genau gleich groß sind. Bei so kleinen Poren ist die Wirkung der Membranporen auf die Kontaktwinkelmessungen nicht feststellbar. Werden die Poren auf der Membran noch größer, wie im Fall der Membran mit 80 nm nominalem Porendurchmesser, führt dies zu einer Verkleinerung des Kontaktwinkels. Ursache hierfür ist, dass der Tropfen auf der Membran schon teilweise in die Membranporen dringt. Bei der Supportmembran mit 400 nm nominalen Porendurchmessern versinkt der Tropfen sehr schnell in der Membran und ein Kontaktwinkel lässt sich nur schwer bestimmen. Bei den Kompositmembranen fällt bei jedem der Systeme ein höherer Kontaktwinkel als der der entsprechenden Supportmembran auf. Der Kontaktwinkel der Kompositmembran mit 30 nm nominalem Porendurchmesser der Supportmembran ist deutlich größer, als der Kontaktwinkel der reinen PET Folie und ist mit 85° etwa genauso groß, wie der des Polymerfilms auf einem Si-Wafer von $82.2 \pm 2^\circ$. Mit steigendem Durchmesser der Poren der Supportmembran nimmt der Kontaktwinkel ab. Die Messungen lassen die Vermutung zu, dass die Supportmembran in dem Messbereich komplett vom Polymerfilm abgedeckt wird. Die Abnahme des Kontaktwinkels bei Vergrößerung der nominalen Poren-

durchmesser der Supportmembran kann ein Indiz auf eine nicht mehr vollständige Abdeckung der Membranporen durch den Polymerfilm sein.

5.2.1.11 BVT Kompositmembran Tropfendiffusion

Die Durchführung erfolgte wie unter 4.4.6 beschrieben. In Tabelle 5-11 ist das Ergebnis der Diffusionsmessung mit dem Tropfen der Farbstofflösung NaFITC auf der Membran dargestellt. Die Detektion erfolgte mittels UV-Vis Spektroskopie bei einer Extinktionswellenlänge von $\lambda = 490$ nm.

Tabelle 5-11: Ergebnis aus der UV-Vis Messung bei Diffusion von NaFITC – Lösung durch die PET Membran mit 80 nm nominalem Porendurchmesser; aufgebrachte Stoffmenge NaFITC im Lösungstropfen: $1 \cdot 10^{-8}$ mol.

Nominaler Porendurchmesser der Ausgangsmembran	n(NaFITC) auf der Permeat- seite nach 60 min [mol]	Anteil der durch die Mem- bran gelangten Stoffmenge [%]
PET 30 Supportmembran	$4.44 \cdot 10^{-9}$	44
PET 30 Kompositmembran	$3 \cdot 10^{-11}$	0.3
PET 80 Supportmembran	$6.36 \cdot 10^{-9}$	63
PET 80 Kompositmembran	$1.8 \cdot 10^{-10}$	1.8
PET 400 Supportmembran	$8.31 \cdot 10^{-9}$	83
PET 400 Kompositmembran	$3.09 \cdot 10^{-9}$	31

In Tabelle 5-12 ist das Ergebnis der Diffusionsmessungen mit einem Tropfen der Dextranlösung mit Dextran 70000g/mol auf der Membran dargestellt. Die Detektion erfolgte fluoreszenzspektroskopisch. Die Anregungswellenlänge bei der Fluoreszenzmessung betrug $\lambda = 492$ nm. Die Emmissionswellenlänge betrug $\lambda = 517$ nm.

Ergebnisse

Tabelle 5-12: Ergebnis aus Fluoreszenzmessungen bei der Diffusion einer wässrigen Lösung FITC markierten Dextrans mit $M(\text{Dextran}) = 70000 \text{ g/mol}$ durch die PET Membran mit 80 nm nominalem Porendurchmesser; aufgebrauchte Stoffmenge Dextran im Lösungstropfen: $1 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$.

Nominaler Porendurchmesser der Ausgangsmembran	$n(\text{Dextran})$ auf der Permeat- seite nach 60 min [mol]	Anteil der durch die Mem- bran gelangen Stoffmenge [%]
PET 30 Supportmembran	$5.55 \cdot 10^{-12}$	22.2
PET 30 Kompositmembran	$1.47 \cdot 10^{-12}$	5.8

Wie aus den Messungen mit dem Tropfen auf der Membran klar zu erkennen ist, wurde der Durchtritt von Farbstoff durch den auf der Membran befindlichen Polymerfilm reduziert. Weiterhin konnte hier festgestellt werden, dass die Polymerfilme auf der Membran sehr sensibel sind und die Defekte im Polymerfilm bei jeder Messung zunahmen. Der Effekt verstärkte sich mit steigendem nominalem Porendurchmesser der Supportmembran. Während bei den Kompositmembranen mit einem Porendurchmesser von 30 nm der Supportmembran die Messungen auch bei Wiederholung der Versuche reproduzierbar waren, konnte bei den Kompositmembranen, deren Support 80 und 400 nm nominalen Porendurchmesser besaßen, ein Anstieg der durch die Membran tretenden NaFITC- bzw. Dextranstoffmenge bei jeder erneuten Messung der selben Membran festgestellt werden. Die Trennqualität des Filmes bei den größeren Porendurchmessern der Supportmembran nahm mit jeder weiteren Messung ab. Zur Konservierung der Kompositmembranen war eine Lagerung unter Wasser unumgänglich. Diese Lagerung verhinderte ein durch Austrocknung bedingtes Reißen des Polymerfilms über den Membranporen und eine Rissbildung im Trennfilm. Aufgrund von Beschädigungen der Membran wird hier in Tabelle 5-12 nur der Diffusionsversuch mit dem Tropfen Dextranlösung $c(\text{Dextran } 70000\text{g/mol}) = 2.5 \text{ }\mu\text{mol/L}$ auf der Membran für die Kompositmembran mit 30 nm nominalem Porendurchmesser der Supportmembran dargestellt.

5.2.2 Charakterisierungsmethoden Hydrogel

5.2.2.1 Vorversuch Hydrogelfilm

Zur Untersuchung der Nachvernetzungsmöglichkeiten des hydrogelbildenden Polymers über Bestrahlung mit UV Licht (vergleiche Kap.3.2.2), wurden Si-Wafer mit $80 \text{ }\mu\text{L}$ einer Lösung von $c(\text{Polymer}) = 10\text{g/L}$ in Cyclohexanon mit $c(\text{Thioxanthon}) = 0.2 \text{ g/L}$ als Sensibilisator durch Spin-Casting bei 2000 rpm beschichtet. Die Filme wurden 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Zum Vergleich wurden beschichtete Wafer unbelichtet bzw. nach definierten UV-Belichtungszeiten zwei Minuten im Wasserbad geschwenkt.

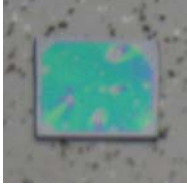
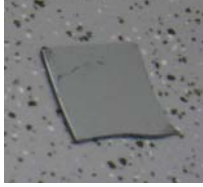
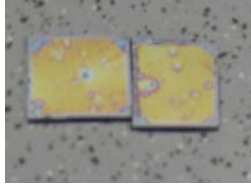
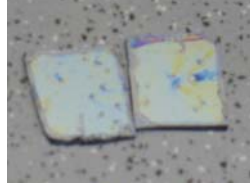

				
Wafer, beschichtet, unbelichtet, vor Wasserspülung	Wafer, beschichtet, unbelichtet nach Wasserspülung	Wafer, beschichtet, 60 min. belichtet, nach Wasserspülung	Wafer, beschichtet, 15. min. belichtet, nach Wasserspülung	Wafer, beschichtet, 5 min. belichtet, nach Wasserspülung

Abbildung 5-46: Bilder des Beständigkeitstests der Hydrogelfilme.

Während sich die unbelichteten Hydrogelfilme bei Kontakt mit Wasser umgehend wieder auflösten, verblieben die belichteten Filme auf dem Wafer. Wie in Abbildung 5-46 ersichtlich ist, nahmen die Beschichtungen je nach Belichtungszeit nach dem Spülvorgang eine andere Farbe an. Die unterschiedliche Färbung kann auf eine unterschiedliche Ablösung in Wasser zurückgeführt werden. Unterschiedliche Lichtbrechungen können durch unterschiedliche Restfilmdicken auf dem Wafer entstehen. Ellipsometrische Messungen, die dies bestätigen, wurden nicht durchgeführt, das Phänomen wird jedoch vielfältig in der Literatur beschrieben [79].

5.2.2.2 Stufen der Gelatinefilmherstellung auf dem Si- Wafer

In Abbildung 5-47 sind die einzelnen Stufen der Waferbeschichtung gezeigt.

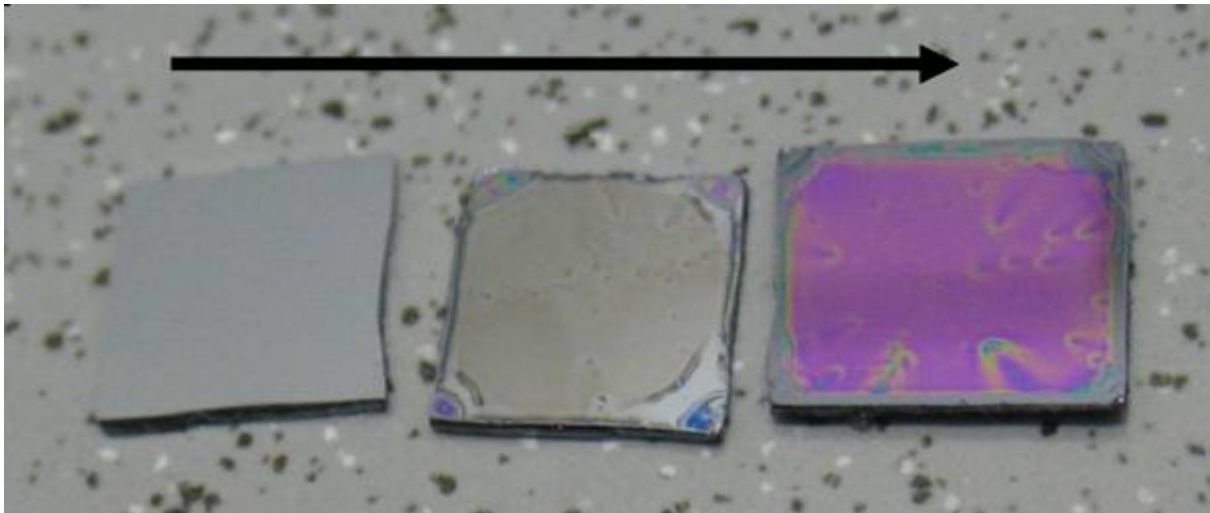


Abbildung 5-47: Links Wafer unbeschichtet; Mitte: Wafer beschichtet mit Gelatine; rechts: Wafer beschichtet mit Gelatine und Polymer.

Die unterschiedlichen Beschichtungen ließen sich auf dem Si-Wafer farblich voneinander unterscheiden. Im direkten Vergleich erschienen die mit Gelatine beschichteten Wafer im Gegensatz zum unbeschichteten, blanken Wafer, gräulich matt, wohingegen die mit Gelatine und Polymer beschichteten Wafer eine violette Oberfläche aufwiesen und einige gelblichen Bereiche besaßen.

Ergebnisse

5.2.2.3 Homogenität des Gelatinefilms auf dem Wafer im Lichtmikroskop

In Abbildung 5-48 bis Abbildung 5-50 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der mit Gelatine vormodifizierten Wafer zu sehen. Zur Vormodifizierung wurden 80 μL Gelatine der Konzentration 18 g/L auf die Si-Wafer mit 2000 rpm aufgetragen (vergleiche Kap. 4.13).



Abbildung 5-48: Lichtmikroskopische Abbildung des gesamten Gelatinefilms auf Si-Wafer.

Wie in Abbildung 5-48 zu erkennen, lassen sich auch mit Gelatine die Si-Wafer homogen beschichten. Auch hier wird die Beschichtung zum Rand hin inhomogen. Weiterhin lassen sich auch Unregelmäßigkeiten im Film feststellen. Abbildung 5-49 und Abbildung 5-50 zeigen ein detaillierteres Bild der zu beobachteten Inhomogenitäten.

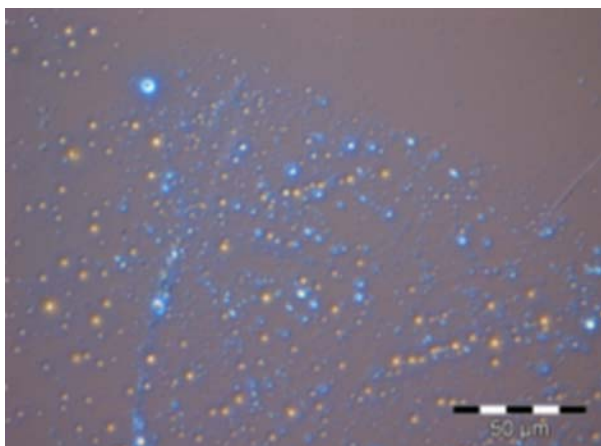


Abbildung 5-49: Lichtmikroskopische Aufnahme des Gelatinefilms auf Si-Wafer; Bildgröße etwa 200 μm .

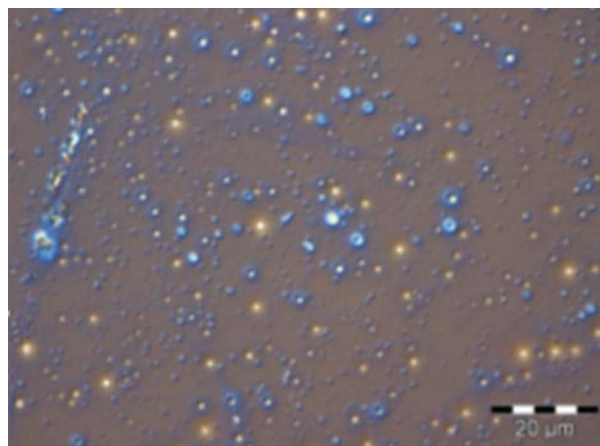


Abbildung 5-50: Lichtmikroskopische Aufnahme des Gelatinefilms auf Si-Wafer; Bildgröße etwa 100 μm .

Bei den in Abbildung 5-49 und Abbildung 5-50 sichtbaren Strukturen handelte es sich um wenige Mikrometer große Luftbläschen, die in den Gelatinefilm eingebaut wurden. Obwohl die Gelatine in der Wärme im Ultraschallbad gelöst wurde, waren Luftblasen im Film auf dem Wafer vorhanden. Weiterhin konnten Inhomogenitäten durch Gelatine Aggregation in der Lösung für Inhomogenitäten auf dem Film verantwortlich gewesen sein. Der Si-Wafer war trotz der Defekte komplett beschichtet und somit als Support für den Hydrogelfilm geeignet.

5.2.2.4 Homogenität Polymer auf Gelatine

Abbildung 5-51 und Abbildung 5-52 zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen der Hydrogel bildenden Polymerfilme auf den vorbehandelten Si-Wafern. Das Polymer wurde aus einer

Cyclohexanonlösung als Film auf die Gelatineschicht aufgebracht (vergleiche Kap.4.13). Der Film wurde nach dem Beschichten mit UV Licht >324 nm 60 Minuten belichtet.

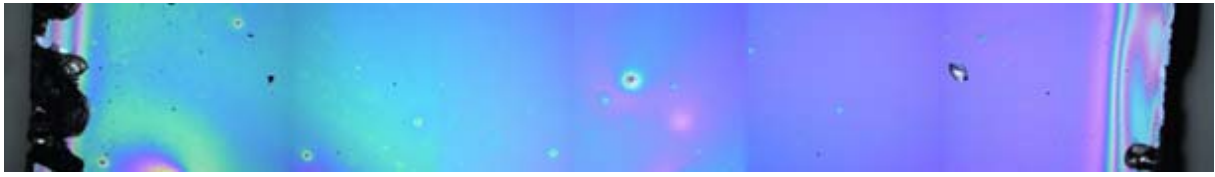


Abbildung 5-51: Lichtmikroskopische Abbildung des gesamten Polymerfilms auf dem mit Gelatine beschichtetem Si-Wafer vor der Belichtung; Größe des Bildausschnitts: 10 mm.

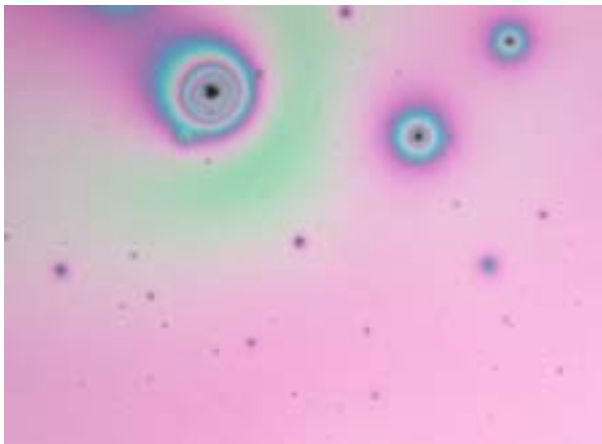


Abbildung 5-52: Lichtmikroskopische Abbildung des Polymerfilms auf dem mit Gelatine beschichtetem Si-Wafer; Bildgröße etwa 2 mm.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen des Hydrogelfilms auf dem mit Gelatine beschichteten Si- Wafer zeigen, dass der Film homogen über den Wafer verteilt ist. Weiterhin sind auf der betrachteten Fläche dunkle Punkte und Farbunterschiede zu erkennen.

5.2.2.5 Fotovergleich - Belichtungseffekt

Abbildung 5-53 zeigt die „Sandwichereinheit“, bei der der Polymerfilm auf dem mit Gelatinebeschichteten Si-Wafer in direktem Kontakt mit der PET Trägermembran mit 400 nm nominalem Porendurchmesser steht. Links ist die Einheit in feuchtem Zustand zu sehen. In der Mitte und rechts ist der Aufbau gezeigt, nachdem von oben durch die Membran 60 Minuten mit UV-Licht der Wellenlänge >324 nm belichtet wurde. Im mittleren Bild handelte es sich um eine zuvor vergoldete und mit Ankerketten versehene Membran, während die Membran im Bild rechts unbehandelt war. In beiden Abbildungen unterscheidet sich die Kontaktfläche von Polymerfilm und Membran. Während im Fall der vergoldeten Membran deutlich ein Polymerfilm unter der Membran zu erkennen ist, ist dieser bei den unbehandelten Membranen nur schwach zu erkennen.

Ergebnisse

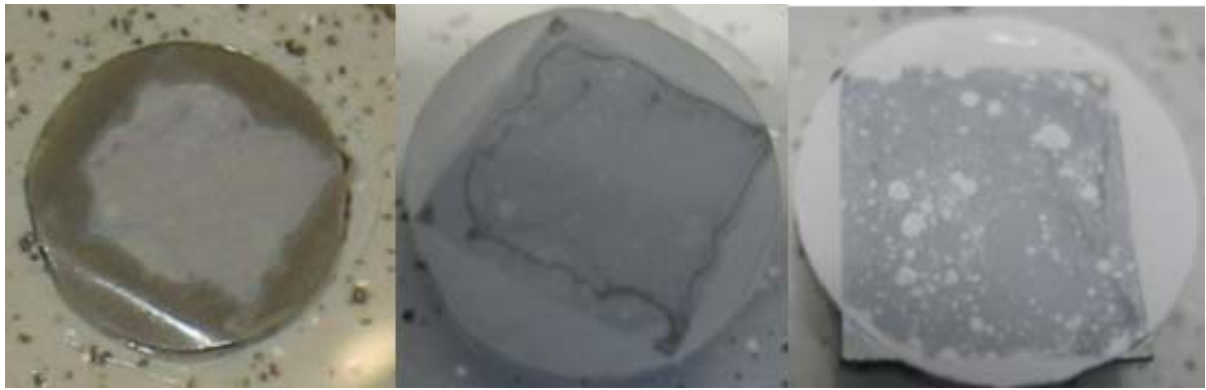


Abbildung 5-53: „Sandwicheinheit“ von Wafer und Membran; links: Nasse, vergoldete Membran mit Haftvermittler vor UV-Belichtung; Mitte: Trockene vergoldete Membran mit Haftvermittler nach UV-Belichtung; rechts: Trockene, unbehandelte Membran nach UV- Belichtung.

Die „Sandwicheinheit“ wurde nach dem Belichten in ein etwa 80°C heißes Ultraschallbad gegeben. Hierdurch sollte die Gelatineschicht aufgelöst werden und der Polymerfilm auf der Membran verbleiben. Hierbei zeigte sich, dass sich die unbehandelten Membranen deutlich schneller vom Wafer abtrennten, als die vergoldeten, vorbehandelten Membranen. Es wurde je eine unbehandelte und eine behandelte Membran zugleich im Ultraschallbad vom Wafer gelöst. Die Einheit zwischen behandelter Membran und Wafer blieb etwa 3 Minuten länger im Ultraschallbad bestehen, wohingegen sich die unbehandelten Membranen fast umgehend im Ultraschallbad vom Wafer lösten.

Abbildung 5-54 zeigt den Hydrogelfilm auf der vergoldeten Supportmembran nach erfolgter Ablösung im Ultraschallbad



Abbildung 5-54: Foto der Hydrogel-Kompositmembran.

5.2.2.6 Nachweis Hydrogelfilm auf der Membran im LM

In Abbildung 5-55 bis Abbildung 5-59 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Hydrogelkompositmembran gezeigt. Als Supportmembran fungiert die PET Membran mit nominalem Porendurchmesser von 400 nm.

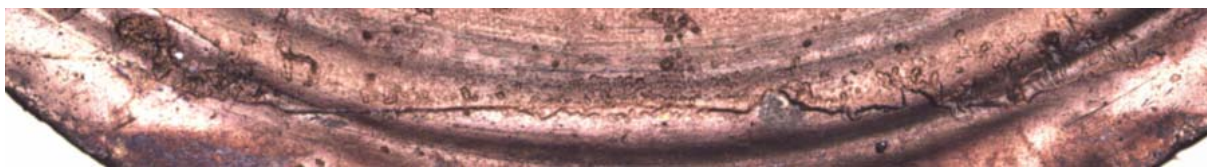


Abbildung 5-55: Lichtmikroskopische Abbildung des Hydrogelfilms auf der Membran; Supportmembran mit nominalem Porendurchmesser von 400 nm Bildausschnitt: 12 mm.

Abbildung 5-55 zeigt den gesamten unteren Rand des Polymerfilms auf der vergoldeten Supportmembran. Der Film zeichnet sich klar durch den erkennbaren geraden Filmrand auf der Membran ab. An den Enden des unteren Filmrands verläuft der Filmrand erwartungsgemäß vertikal nach oben. Die Grenze zwischen Polymerfilm und unbeschichteter Membran wird im Lichtmikroskop deutlich sichtbar.

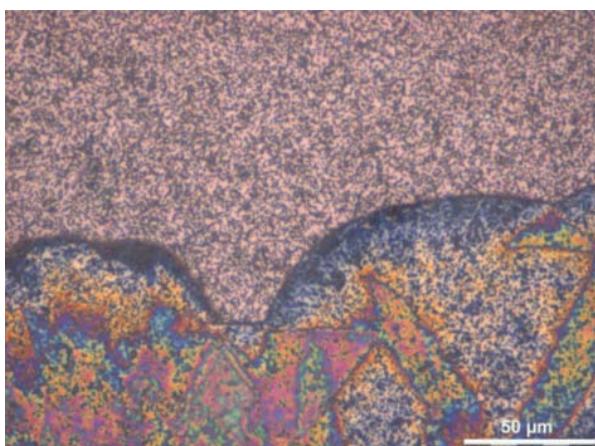


Abbildung 5-56: Hydrogelkompositmembran – Bildausschnitt ca. 250 µm.

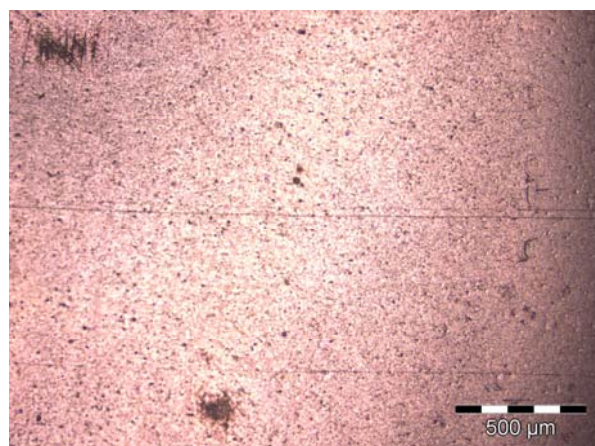


Abbildung 5-57: Hydrogelkompositmembran – Bildausschnitt ca. 2.5 cm.



Abbildung 5-58: Hydrogelkompositmembran – Bildausschnitt ca. 500 µm.

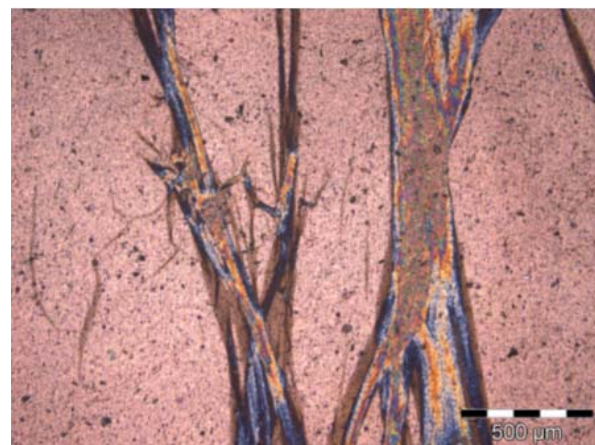


Abbildung 5-59: Hydrogelkompositmembran – Bildausschnitt ca. 2.5 cm.

In Abbildung 5-56 und Abbildung 5-58 erkennt man die Poren der Supportmembran als dunkle Punkte. Die Membran wurde, wie auch schon in den Aufnahmen zuvor, mit Wasser benetzt. Der Hydrogelfilm lässt sich in Abbildung 5-56 an den Farbeffekten durch den Kontakt

Ergebnisse

mit Wasser erkennen. Während Abbildung 5-57 zeigt, dass große Bereiche der Membran homogen beschichtet wurden, werden in Abbildung 5-58 und Abbildung 5-59 auch Inhomogenitäten im Hydrogelfilm deutlich.

5.2.2.7 REM Aufnahmen Hydrogelfilm auf Membran

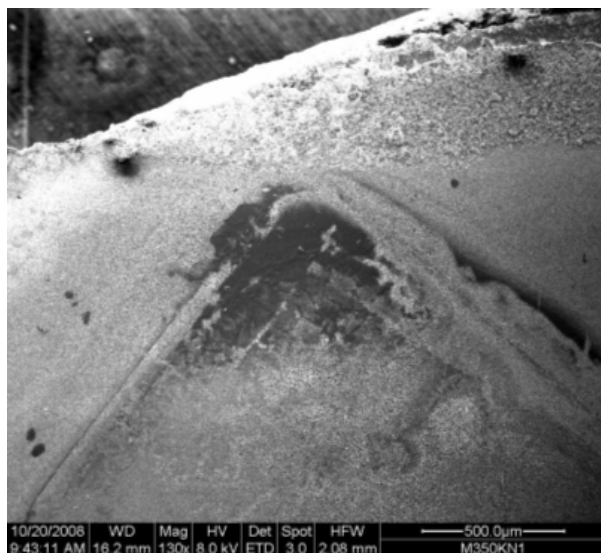


Abbildung 5-60: Polymerfilm auf der Supportmembran mit 400 nm nominalem Porendurchmesser; Größe des Bildausschnitts: ~ 1.5 mm.

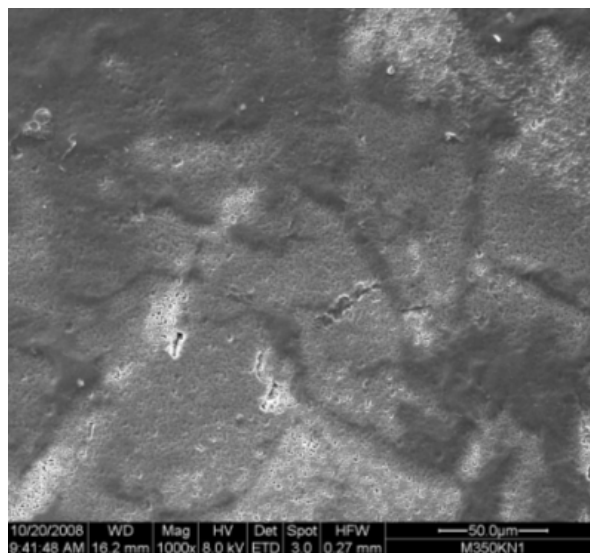


Abbildung 5-61: Film auf der Supportmembran mit 400 nm nominalem Porendurchmesser; Größe des Bildausschnitts: ~ 250 µm.

Die Aufnahmen in Abbildung 5-60 und Abbildung 5-61 zeigen die Oberfläche der Kompositmembran. Die Form des Hydrogelfilms hebt sich in Abbildung 5-60 sichtbar von der Stützmembran ab. Es lassen sich hellere und dunklere Bereiche auf dem Film erkennen. Abbildung 5-61 lässt vermuten, dass es sich bei den dunkleren Stellen um dickere Bereiche des Filmes handelt, wo hingegen der Film an den helleren Stellen dünner ist. Hier werden auch die Membranporen nicht mehr vollständig abgedeckt. Zu berücksichtigen ist hier, dass zur Probenpräparation die Proben getrocknet und mit Gold beschichtet wurden. Die größere laterale Auflösung, die im REM erreicht wird, geht immer auf Kosten des Probenzustands.

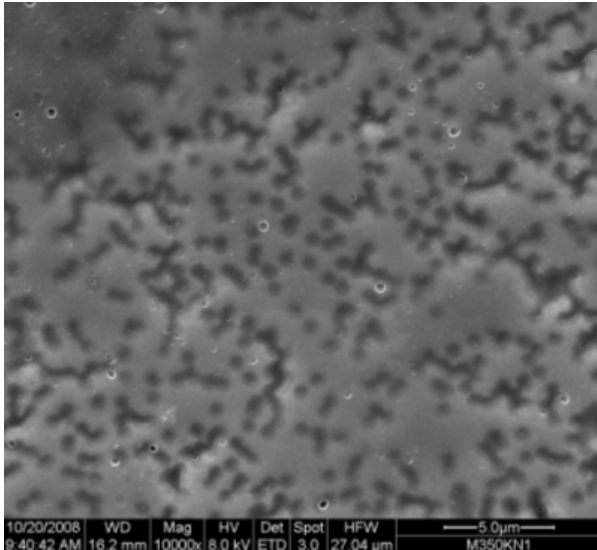


Abbildung 5-62: Film auf der Supportmembran mit 400 nm nominalem Porendurchmesser; Betrachtung einer im REM dunkler erscheinenden Stelle des Films. Die dunklere Farbe des Films im REM ist auf eine größere Filmdicke zurückzuführen; Größe des Bildausschnitts: ~ 25 µm.

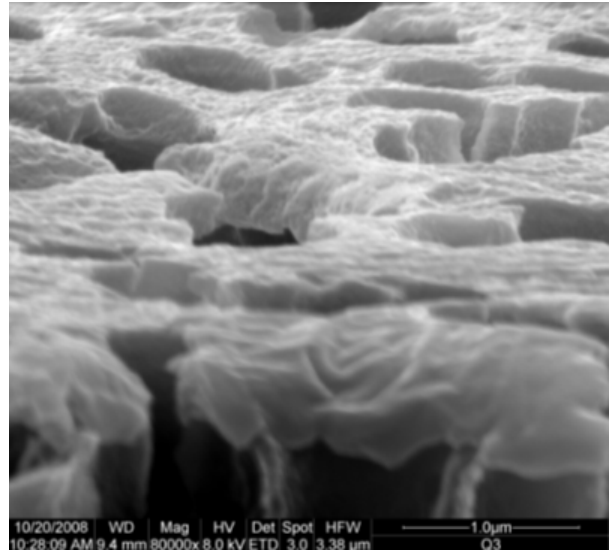


Abbildung 5-63: Film auf der Membran; Querschnitt; Betrachtung einer im REM heller erscheinenden Stelle des Films. Die hellere Farbe des Films im REM ist auf eine vergleichbar dünne Filmdicke zurückzuführen; Größe des Bildausschnitts: ~2.5 µm.

Abbildung 5-62 und Abbildung 5-63 zeigen verschiedene Stellen der Kompositmembran, Abbildung 5-62 zeigt eine Aufnahme der Oberfläche an einer Stelle, die in Abbildung 5-60 dunkler erscheint. Abbildung 5-63 zeigt einen Querschnitt der Kompositmembran an einer Stelle, die in Abbildung 5-60 heller erscheint. In Abbildung 5-62 sind die Poren der Trägermembran und ihre Verteilung zu erkennen. Diese befinden sich deutlich erkennbar unter dem Polymerfilm. Im Fokus des Bildes steht die Oberfläche des Hydrogelfilms. Man sieht eine geschlossene Filmdecke, auf der sich teilweise runde Unebenheiten abzeichnen. Ob es sich hierbei um oberflächige Defekte handelt oder die Defekte durch den gesamten Hydrogelfilm reichen, kann hier nicht exakt bestimmt werden. Die unterschiedlichen Hell-Dunkelkontraste deuten darauf hin, dass ein Teil der Defekte durch den gesamten Hydrogelfilm reicht. Die Querschnittsaufnahme in Abbildung 5-63 zeigt im Vordergrund den Querschnitt einer Membranpore. Diese Membranpore ist mit Hydrogel bedeckt. Die Aufnahme zeigt weiterhin viele Defekte auf der Oberfläche. Die Dicke des Hydrogelfilms auf der Membran lässt sich hier auf etwa 400 nm beziffern.

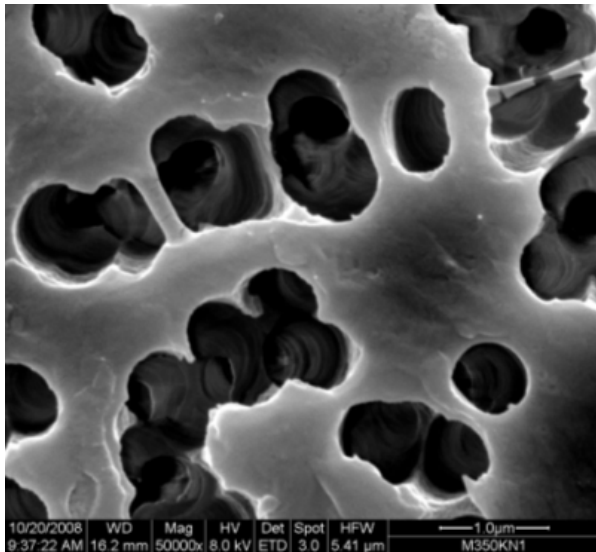


Abbildung 5-64: Unbeschichteter Teil der Supportmembran mit 400 nm nominalem Porendurchmesser; Größe des Bildausschnitts: ~ 5 µm.

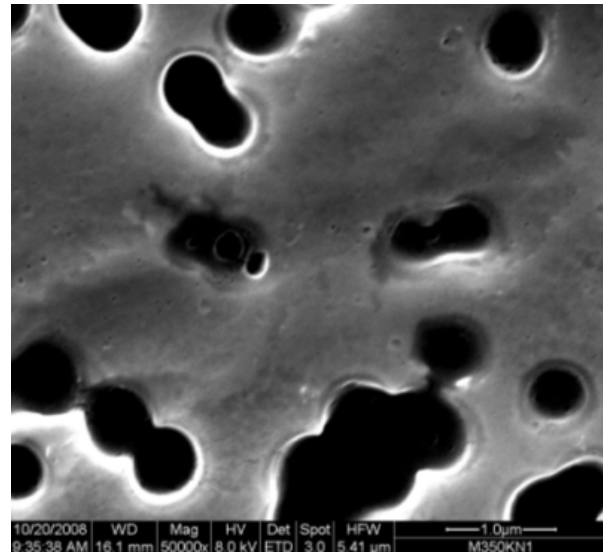


Abbildung 5-65: Polymerfilm auf der Supportmembran mit 400 nm nominalem Porendurchmesser; Größe des Bildausschnitts: ~ 5 µm.

Abbildung 5-64 und Abbildung 5-65 werden zwei Bereiche der Membran verglichen. Während Abbildung 5-64 die Membran in einem Bereich außerhalb des Hydrogelfilms zeigt, ist in Abbildung 5-65 ein Bereich gezeigt, der vom Hydrogelfilm bedeckt ist. Im unbeschichteten Bereich sind die Umrisse der Membranporen sehr scharf zu erkennen. Der beschichtete Bereich zeigt ebenfalls Membranporen. Die Umrisse der Poren sind jedoch sehr weich. Der Hydrogelfilm bedeckt hier die Membranoberfläche, deckt aber die Membranporen nicht ab.

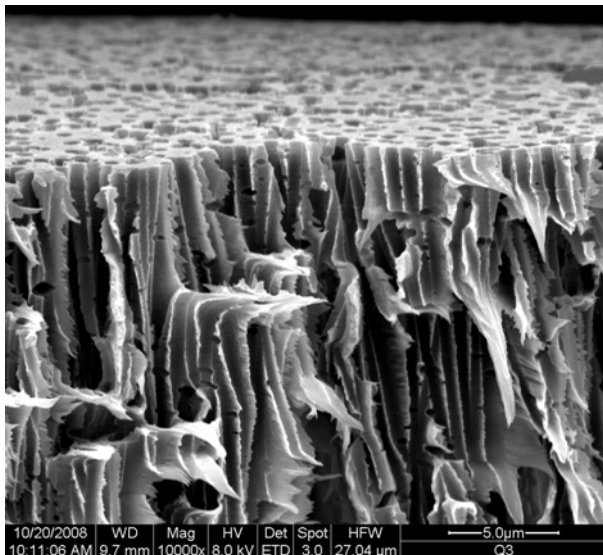


Abbildung 5-66: Querschnittsaufnahme vom unbeschichteten Rand der Kompositmembran.

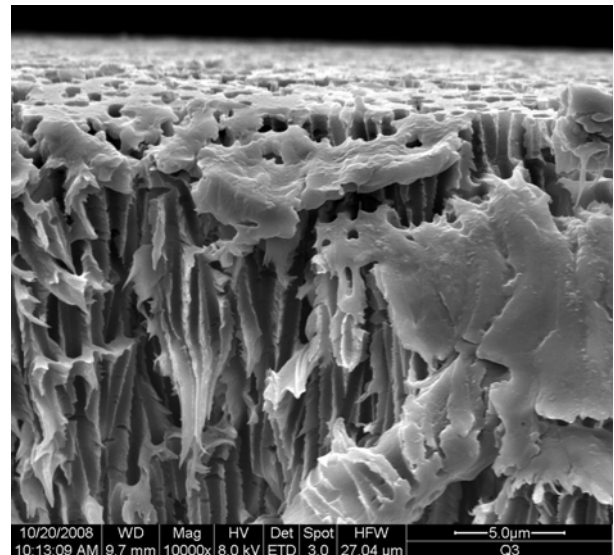


Abbildung 5-67: Querschnittsaufnahme vom mit Hydrogel abgedeckten Teil Kompositmembran.

Abbildung 5-66 und Abbildung 5-67 ermöglichen ebenfalls den schon bei Abbildung 5-64 und Abbildung 5-65 verdeutlichten Vergleich zwischen unbeschichtetem Membranrand und einem mit Hydrogel beschichteten Teil der Kompositmembran, hier als Querschnittsaufnahme

me. Klar zu erkennen ist auch hier die unbeschichtete Oberfläche der Membran in Abbildung 5-66 und die defekthaltige Oberfläche des mit Polymer beschichteten Bereichs der Membran. Wie aus den Querschnittsaufnahmen hervorgeht, befindet sich der Polymerfilm als geschlossene Schicht auf der Trägermembran, ohne in die Poren der Supportmembran einzudringen.

5.2.2.8 pH-abhängige Diffusionsmessung bei Hydrogelkompositmembranen

Die Diffusionsmessung erfolgte mit Lösungen des FITC markierten Dextrans mit 4000 g/mol bei den pH-Werten 2,7 und 10. Bestimmt wurden sowohl die effektiven Diffusionskoeffizienten der unbeschichteten Supportmembran mit 400 nm nominalem Porendurchmesser als auch Hydrogelkompositmembranen bei denen diese Membran als Stützmembran fungiert. Abbildung 5-68 zeigt die grafische Auftragung der über Formel 4-4 berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten im Vergleich mit den effektiven Diffusionskoeffizienten der unbeschichteten Supportmembran.

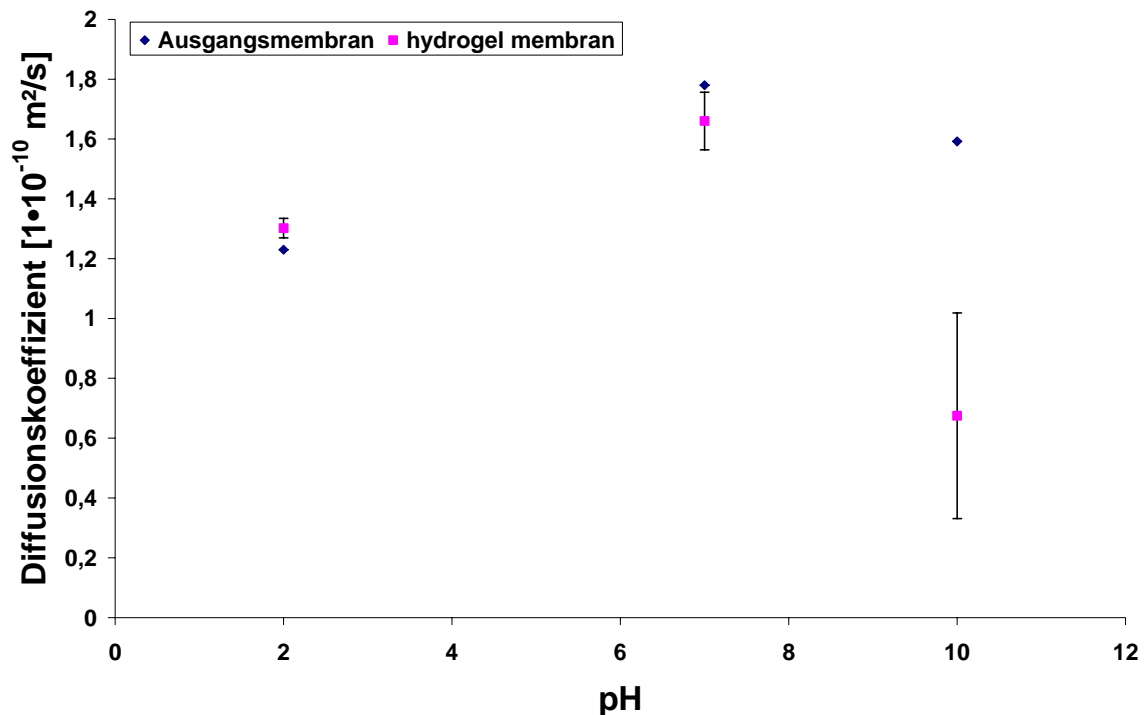


Abbildung 5-68: Effektive Diffusionskoeffizienten von Hydrogelkompositmembran und unbeschichteter Supportmembran mit 400 nm nominalem Porendurchmesser bei unterschiedlichen pH-Werten.

Wie Abbildung 5-68 verdeutlicht, liegen die effektiven Diffusionskoeffizienten der Ausgangsmembran, unabhängig vom pH-Wert, alle recht nahe beieinander. Auch die effektiven Diffusionskoeffizienten der Hydrogelkompositmembran unterscheiden sich bei pH 2 und pH 7 kaum von denen der reinen Ausgangsmembran. Der Wert für den effektiven Diffusionskoeffizienten der Hydrogelkompositmembran bei pH 10 liegt deutlich tiefer, als alle anderen gemessenen effektiven Diffusionskoeffizienten. Verglichen mit der unbeschichteten Ausgangsmembran, wird der effektive Diffusionskoeffizient hier auf mehr als die Hälfte reduziert.

6 Diskussion

6.1 Betrachtung der Ausgangsmembranen

Bei den Ausgangsmembranen standen die ionenstrahlgeätzten Membranen aus Polyethylenterephthalat im Vordergrund der Untersuchungen. Diese sollten als Stützmembranen für die Polymerfilme dienen. Da die Polymerfilme zum Teil nur etwa 100 nm dick waren, bestand ab einem gewissen Durchmesser der Membranporen das Risiko, dass der Polymerfilm in den Poren versank. Um dieses Risiko zu minimieren, wurden bei den Untersuchungen keine Membranen als Support verwendet, die einen nominalen Porendurchmesser von mehr als 400 nm besaßen. Die verschiedenen mikroskopischen Methoden lieferten erste Erkenntnisse über die Oberflächenbeschaffenheit der Membran.

Die Reflexionsmikroskopie stellte eine hervorragende Möglichkeit dar, ohne aufwendige Vorbehandlung direkt und schnell die Membran zu betrachten. Da die Methode nahezu keinen Einfluss auf die Proben hatte, war eine Weiterbearbeitung der Proben in jedem Fall gewährleistet. Es ließen sich Strukturen bis in den Submikrometermaßstab betrachten. Da das Betrachten von Strukturen, die kleiner als die Wellenlänge des Lichts sind, nicht möglich ist, konnten mit der Lichtmikroskopie keine Aussage über Porendurchmesser oder Porenverteilung von Membranen mit nominalem Porendurchmesser kleiner als 400 nm getroffen werden. Die Membran mit 400 nm nominalen Porendurchmessern konnten dadurch, dass die Poren effektiv einen deutlich größeren Durchmesser von etwa 700 nm besaßen, im Lichtmikroskop beobachtet werden. Weiterhin wurde durch ein Tränken der Membran mit Wasser über Kontrastverstärkung ein Betrachten der Poren ermöglicht. Die Membranporen erschienen im Lichtmikroskop homogen über die Membranfläche verteilt. Durch den Vergleich der sichtbaren Poren mit dem Messbalken fiel schon hier der Durchmesser der Membranporen auf. Statt wie nominal angegeben 400 nm, konnte sich der Durchmesser der Membranporen im Lichtmikroskop auf etwa 1 µm beziffert werden. Eine exakte Bestimmung wurde hier durch die eingeschränkte Auflösung der Aufnahmen verhindert. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ermöglichten eine Direktaufnahme auch kleinster Strukturen auf der Membran. Selbst Membranen mit Porendurchmesser kleiner als 30 nm ließen sich hier sehr gut darstellen. Das Problem an dieser Messung stellte eine entsprechende Präparierung der Proben dar. Das Vergolden der Proben und die hiermit verbundene Behandlung hatten deutlichen Einfluss auf den Probenzustand. Eine weitere Verwendung der betrachteten Membranen war nicht mehr möglich. Die Methode verdeutlichte, dass alle betrachteten Membranen einen größeren Porendurchmesser besaßen als nominal angegeben. So betrugen die Membrandurchmesser z.B. anstatt nominal 80 nm etwa 98 nm. Dies entsprach einer Abweichung von etwa 22 %. Abbildung 5-6 zeigte, dass auch die Membranporen mit 400 nm nominalen Durchmesser mit etwa 700 nm deutlich größer waren. Die Abweichung von den Herstellerangaben stieg hier mit den Porendurchmessern signifikant an. Bei allen Membranen waren weiterhin auch immer Membranporen zu erkennen, die unmittelbar nebeneinander lagen oder sogar oberflächlich

ineinander verliefen. Hieraus zu schließen, dass diese Membranporen über die gesamte Membrandicke einen merklich vergrößerten Radius aufweisen, ist nicht möglich, da die Poren auch direkt unter der Oberfläche unabhängig voneinander durch die Membran verlaufen können. Durch den Herstellungsprozess wird das Auftreten solcher Oberflächeneffekte begünstigt. Während die PET Filme an einigen Stellen kaum von den Schwerionen getroffen werden, müssen an anderen Stellen gleich mehrere Ionen in direkter Nähe zueinander auf die Folie getroffen sein. Durch den Ätzprozess wird dann das gesamte von den Ionen beschädigte Material herausgelöst.

Erst durch das Permporometer ergab sich ein eindeutiges Bild über die Verteilung der Porendurchmesser. Die Permporometrie verdeutlichte, dass die Abweichungen zu den Nominaldaten bei der PET mit 30 nm und 80 nm nominalem Porendurchmesser mit 23 % bzw. 30 % noch größer waren, als sich durch rasterelektronenmikroskopische Messungen erwarten ließ. Bei der Membran mit 400 nm nominalem Porendurchmesser lag der mittlere Porendurchmesser mit 679 nm nur unwesentlich unter dem Wert von 700 nm, der durch REM Betrachtung der Poren auf der Membranoberfläche bestimmt wurde. Auch die Existenz von etwa 5 % Poren mit Durchmessern deutlich größer als der Durchschnitt wurde durch Permporometriedaten belegt. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von Geismann [46] und Langenhagen [82].

Eine Porositätsbestimmung der Membran, wie sie hier über die Bestimmung von schwarz – weiß Verhältnissen in Histogrammen bei REM Aufnahmen durchgeführt wurde, muss hier sehr kritisch betrachtet werden. Die bestimmten Porositäten der Membranen werden in diesem Verfahren abhängig von dem gewählten Bildausschnitt und der Einstellung der Grafiksoftware ausgewählt, die zum Ermitteln des Histogramms verwendet wurde. Hier zu einem objektiven Bild der Porosität der Membran zu gelangen, kann nicht garantiert werden.

6.1.1 Diffusionsmessungen der Ausgangsmembran

In dieser Arbeit wurden Möglichkeiten untersucht, den diffusiven Stofftransport durch die Membran zu charakterisieren. Hierzu war es notwendig, Substanzen mit einem klar definierten molekularen Radius zu wählen, die mittels gängiger Methoden eine hohe Detektierbarkeit aufwiesen. Da Dextrane in vielfältigen Forschungsarbeiten [46], [82], [101], zum Einsatz gekommen sind, lag es nahe, hier für Diffusionsmessungen ebenfalls auf Dextrane zurückzugreifen. Die Bestimmung der Dextrankonzentration in wässrigen Lösungen wurde mittels GPC Messung und, im Falle der FITC markierten Dextrane, mittels UV-Vis und Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt. Aufgrund der guten Detektierbarkeit der mit dem Farbstoff FITC markierten Dextrane durch spektroskopische Methoden, speziell durch das Fluoreszenzspektrometer, wurden Lösungen dieser markierten Dextrane bei den Diffusionsmessungen favorisiert. Eine ausreichende Stabilität des Farbstoffs war für Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse unerlässlich und konnte in Vorversuchen sichergestellt werden. Die Existenz eines isosbestischen Punkts wurde nicht bestätigt [101]. Dextrane mit einem Molekulargewicht von 4000 g/mol besitzen nach [42] in wässrigen Lösungen einen Durchmesser von 3 nm. Durch ihre Größe waren sie geeignet, sowohl von Ausgangsmembranen mit 30 nm

Diskussion

nominalem Porendurchmesser und größer, als auch bei Kompositmembranen, wie den Hydrogelmembranen die Diffusionseigenschaften zu untersuchen. Im Direktvergleich der Diffusionsmessung mit den Werten der freien Diffusion nach Stokes-Einstein wurde die Barriereigenschaft der Membran deutlich. Obwohl die Membranporen deutlich größer als der Moleküldurchmesser des Dextrans waren, wurde der Diffusionskoeffizient für das Dextran mit 4000 g/mol im Falle der Membran mit 30 nm nominalem Porendurchmesser von etwa $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ auf $1.46 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ reduziert. Er beträgt somit nur noch etwa 1% der freien Diffusion. Die Membran mit 400 nm nominalem und 700 nm effektivem Porendurchmesser reduziert den Wert des gleichen Dextrans mit $1.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ auf etwa 1/10 des Wertes der freien Diffusion nach Stokes-Einstein. Bei den ermittelten Werten handelt es sich um Absolutwerte der Diffusion durch die Membran. Die Dicke der Schicht, durch die die Dextrane diffundieren, hat hier entscheidenden Einfluss. Als Dicke der Diffusionsmessung wurde die Dicke der Membran eingesetzt. Nicht berücksichtigt wurde in den Berechnungen die Dicke des laminaren Grenzfilms vor bzw. nach der Membran. Der laminare Grenzfilm ist abhängig von der Geschwindigkeit, mit der die Lösung an der Membran vorbeigeleitet wird. Diese Geschwindigkeit lässt sich über die Umdrehungsgeschwindigkeit des Magnetrührstäbchens und dessen Größe steuern. Größe und Umdrehungsgeschwindigkeit des Magnetrührstabs sind bei allen Messungen identisch gewesen, daher ließen sich die Ergebnisse untereinander vergleichen. Da die Größe der laminaren Grenzfilme in diesen Versuchen nicht berücksichtigt worden sind, diese jedoch nach Literaturangaben Dicken von 10 – 20 μm annehmen können, ist zu erwarten, dass sich die Absolutwerte der effektiven Diffusionskoeffizienten bei Berücksichtigung der Dicke der laminaren Grenzfilme erhöhen und sich den Werten der freien Diffusion nähern. Weiterhin ist festzustellen, dass bezüglich der Ausgangsmembran der Wert für den ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten nahezu pH-Wert unabhängig ist.

Die Reduzierung der freien Diffusion ist bei allen untersuchten Dextranen festzustellen, wobei mit zunehmender Molekülmasse, folglich also auch mit einem zunehmenden hydrodynamischen Moleküldurchmesser, die Hinderung der Diffusion durch die Membran zunimmt. Dieser Zusammenhang konnte hier anhand von Dextrangemischen und Detektion via GPC gezeigt werden. Nach Literaturdaten [85, 86] sollten selbst Dextrane mit einem Molekulargewicht von 500000 g/mol und einem hydrodynamischen Durchmesser von etwa 28 nm die Membran mit Poren von 30 nm passieren können. Durch die Membran werden diese Moleküle aber so sehr in ihrer Bewegung behindert, dass im betrachteten Zeitraum nur ein sehr kleiner Teil dieser großen Moleküle die Membran passiert. Kleinere Dextranmoleküle, mit einem Molekulargewicht von 20000 g/mol und einem hydrodynamischen Durchmesser von 7.5 nm, können dagegen die Membran deutlich schneller passieren. Bei der Verwendung des Dextrangemisches fielen starke Schwankungen bei der Bestimmung der Dextrankonzentration von Molekülen auf, die ein geringeres Molekulargewicht als 20000 g/mol besaßen. Da bei der Kalibration der GPC ein sehr großer Messbereich (Moleküle mit $M < 4000 \text{ g/mol}$ bis Moleküle mit $M > 400000 \text{ g/mol}$) erfasst werden sollte, ist hier bei Molekülen mit $M < 20000 \text{ g/mol}$ die Sensibilität der Messung ggf. nicht ausreichend gewesen. Durch eine Anpassung der Ka-

libration und entsprechend der Sensibilität können auch Moleküle mit $M < 20000 \text{ g/mol}$ genau detektiert werden.

Ein Problem bei der Diffusionsmessung stellten Absorptionen und Adsorptionen des Dextrans an Gefäßwandungen und in der Membran dar. Durch den Versuch mit ^{125}I markiertem Ubiquitin konnte dieses Phänomen erstmals auch quantitativ nachgewiesen werden. Festzustellen ist in diesem Fall auch, dass beim Umgang mit ^{125}I markiertem Ubiquitin, „freies“ ^{125}I die Ergebnisse verfälschen kann. Effektive Diffusionskoeffizienten, die höher liegen als die freie Diffusion, können kaum den wahren Umständen entsprechen. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde der Anteil freien Iods nur bis auf etwa 5 % gesenkt. Im Falle weiterer Diffusionsmessungen ist das Abtrennen des freien Iods so lange zu wiederholen, bis der Gehalt deutlich unter 5 % liegt.

Die Detektion mittels γ -Counter ermöglichte die Messung von Konzentrationen kleiner als 1 nmol/L , gestaltete sich aber aufgrund der Handhabung radioaktiv markierter Substanzen als aufwendig.

Bei der Messung der effektiven Diffusionskoeffizienten hat sich die Temperierung der Zelle bewährt. In einem hier nicht dargestellten Vorversuch konnte beobachtet werden, dass bei 50°C deutlich mehr Dextran pro Zeit durch die Membran gelangte, als bei 20°C .

Bei den Messungen mit dem Tropfen auf der Membran konnte ein effektiver Diffusionskoeffizient nicht ermittelt werden, da sich die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Membran bzw. Filmoberfläche während des Versuchs veränderte. Beim Vergleich zwischen beschichteter Membran und unbeschichteter Membran konnten durch diese Methode wichtige Informationen über die Barriereeigenschaft der Membran bzw. über mögliche Defekte in dem Polymerfilm der Kompositmembran gewonnen werden.

Zu erklären ist die Änderung der Kontaktfläche über die Veränderung des Tropfenvolumens auf der Membran. Wenn die Poren der Membran groß genug sind, fließt der Tropfen aufgrund der Gravitation durch die hydrophobe Membran. Das Tropfenvolumen nimmt in diesem Fall ab. Da die Tropfen aufgrund der Oberflächenspannung des Wassers gewölbt sind, steht über den Rändern der Tropfen weniger Lösung. Die größte Wassersäule steht dann über dem Zentrum des Tropfens. Folglich verkleinert sich der Tropfen und damit auch die Kontaktfläche durch eine solche Fließbewegung so lange, bis der gesamte Tropfen durch die Membran gewandert ist. In den hier durchgeführten Versuchen war jedoch ein anderer Effekt zu beobachten. Für die Zunahme des Volumens des Tropfens auf der Membran während der Messung sind osmotische Effekte verantwortlich. Der osmotische Druck hängt von der Zahl der gelösten Moleküle (kolligative Eigenschaft) ab.

Die Stärke dieses Effektes ist abhängig von den Konzentrationsunterschieden zwischen der Lösung unter der Membran und der des Lösungstropfens auf der Membranoberfläche. Bei idealen verdünnten Lösungen eines Dextrans mit $M(\text{Dextran}) = 70000 \text{ g/mol}$ gilt für den osmotischen Druck nach van't Hoff [102]:

Diskussion

$$\pi = RTc$$

Formel 6-1

mit

π = osmotischer Druck

R = Gaskonstante = $8.314 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$

T = absolute Temperatur; hier 293 K

c = Konzentration des gelösten Stoffes; hier: $2.5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für die Dextranlösung des Dextrans mit $M = 70000 \text{ g/mol}$.

$$\pi = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{ K} \cdot 2.5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 6.09 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \text{K} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 6.09 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2 \cdot \text{m}} = 6.09 \text{ Pa}$$

Im vorhandenen Fall ergibt sich somit ein osmotischer Druck von 6.09 Pa. Einen entscheidenden Einfluss auf den osmotischen Druck hat das Verhältnis zwischen molarer Masse der Moleküle bzw. Größe der Moleküle zum Durchmesser der Membranporen. Ist, wie im Fall des NaFITC, die Molekülgröße ausreichend klein, gelangen die Moleküle durch die Membran auf die Permeatseite. Bei der Verwendung von Dextranlösungen mit einem Molekulargewicht von 70000 g/mol treten sehr starke osmotische Effekte auf. Wassermoleküle gelangen durch die Membran in den auf der Membran positionierten Lösungstropfen. Dieser Effekt steht der Diffusion der im Vergleich zum Wassermolekül wesentlich größeren Dextranmoleküle entgegen. Nach [85] und [86] besitzen Dextrane mit einem Molekulargewicht von $M(\text{Dextran}) \sim 70000 \text{ g/mol}$ einen hydrodynamischen Durchmesser von etwa 12 nm. Eine Diffusion der Moleküle sollte also auch bei Membranporendurchmesser von etwa 30 nm möglich sein. Der osmotische Effekt verhindert jedoch eine Diffusion der Moleküle. Das Volumen des Tropfens auf der Membran nimmt zu und es lässt sich kein effektiver Diffusionskoeffizient bestimmen. Bei den Detektionsmethoden zur Bestimmung der Konzentrationen des Diffusionsstoffs ist bei der Verwendung von NaFITC-Lösungen die UV-Vis Spektroskopie zu favorisieren. Wässrige Lösungen des Farbstoffs waren schon bei Konzentrationen von wenigen $\mu\text{mol/L}$ so intensiv, dass die obere Detektionsgrenze des Fluoreszenzspektrometers überschritten wurde. Somit war eine Konzentrationsbestimmung der Feedlösung über Fluoreszenzmessungen unmöglich und auch die Konzentrationsbestimmung auf der Permeatseite konnte nur bei Konzentrationen im Bereich weniger nmol/L erfolgen. Bei der Verwendung von Lösungen des FITC markierten Dextrans mit einem mittleren Molekulargewicht von 70000 g/mol war hingegen aufgrund der geringen Permeatkonzentration über die UV-Vis Methode eine Detektion nicht möglich. Die Detektionsgrenze wurde unterschritten. Hier war auf fluoreszenzspektroskopische Methoden zurückzugreifen, mit der in diesem Fall sowohl auf der Feedseite als auch auf der Permeatseite Konzentrationsbestimmungen möglich wurden. Bei der Verwendung der Testsubstanzen NaFITC und FITC markiertes Dextran mit $M = 70000 \text{ g/mol}$ im Versuch „Tropfen auf der Membran“ stellte sich NaFITC als geeignet heraus, Ausgangsmembranen und Kompositmembranen miteinander vergleichen zu können. Messungen mit den Dextranen waren hier ungeeignet, da starke osmotische Effekte die Messung behinderten. Die Messung mit dem NaFITC Farbstoff zeigt, dass die Durchlässigkeit der Membran mit steigendem Porendurchmesser zunimmt. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf eine Zunahme

der Membranporosität mit steigendem Porendurchmesser. Bei identischer Porosität müssten die effektiven Diffusionskoeffizienten bzw. die Durchlässigkeiten der Membranen für Na-FITC Farbstoffmoleküle die gleiche Größe besitzen.

6.2 BVT Polymerfilme und Kompositmembranen

6.2.1 BVT Polymerfilme

Die Ergebnisse unter 5.2.1.1 bis 5.2.1.3 bestätigen, dass es möglich ist, dünne Polymerfilme auf Wafern durch Spin-Casting herzustellen. Die Dicken dieser Polymerfilme konnten gezielt durch Umdrehungsgeschwindigkeiten und Konzentration der Lösung eingestellt werden. Arbeiten mit vergleichbaren Ergebnissen finden sich in [34] [79] [100]. Da der hier vorgestellte Weg, Polymerfilme von Wafern auf Stützmembranen zu übertragen, eine gewisse Grundstabilität der abzulösenden Polymerfilme erforderte, wurden die Parameter so gewählt, dass die Dicke der Polymerfilme bei mehr als 100 nm lag.

Zusätzliche Stabilität konnte bei den Polymerfilmen durch Nachvernetzung mittels UV Bestrahlung festgestellt werden. Speziell die Lösungsversuche mit Chloroform unterstreichen diese Eigenschaft. Die Unterstützung der Nachvernetzung durch Photoinitiatoren, wie Lucirin TPO, war nicht notwendig, wie aus Tabelle 5-8 erkennbar wird.

Durch infrarotspektroskopische Untersuchungen ließ sich die Nachvernetzung der Polymere im Feststoff durch radikalische Nachpolymerisation der ungesättigten Poly(butadien)-doppelbindungen nachweisen. Klar zu erkennen war ebenfalls die Zersetzung des Poly(*tert*-butylmethacrylat)blocks durch UV Strahlen der Wellenlänge $\lambda < 254$ nm.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen lassen erkennen, dass die hergestellten Polymerfilme auf den Wafern über einen weiten Bereich homogen waren, jedoch sieht man anhand der Farbveränderungen an den Rändern der Filme, dass es dort Unregelmäßigkeiten gab. Ein Grund für die Inhomogenität im Randbereich kann das Plazieren der Wafer in die entsprechende Halterung zum Spin-Casting, den so genannten Chuck, gewesen sein. Liegt der Wafer beim Beschichten zu tief im Chuck, kann sich Material beim Beschleunigen an der Wandung stauen und es kommt im Randbereich des Wafers zu Unregelmäßigkeiten.

Wie in Abbildung 5-29 zu sehen, führen Verunreinigungen auf der Oberfläche der Wafer zu Defekten im Film. Ausgehend vom Zentrum des Wafers wurde das Material erwartungsgemäß kreisförmig nach außen weggeschleudert. Befanden sich Verunreinigungen auf dem Wafer, die nicht mit abgeschleudert wurden, so entstand eine kometartige Defektstruktur. Da alle Beschichtungen nicht in einem Reinraum durchgeführt werden, ließen sich Defekte dieser Art nie ganz vermeiden. Da vom Zentrum aus die Lösung in alle Richtungen beschleunigt wurde, war die Beschichtung dort, wie in Abbildung 5-30 zu erkennen sehr homogen. Erkennbare Inhomogenitäten im Polymerfilm können auch von aggregiertem Polymer stammen, welches sich nicht vollständig oder nicht homogen im Lösemittel gelöst hatte. Durch diese Aggregation des Polymers können ebenfalls Schwankungen in den Filmdicken, die außerhalb des Zentrums zu erkennen sind und in Abbildung 5-31 durch Hell-Dunkelkontraste auffallen, erklärt

Diskussion

werden. Diese Schwankungen der Filmdicke waren ellipsometrisch nicht messbar, da hier nur die durchschnittliche Filmdicke des Filmes auf dem Wafer ermittelt werden konnte.

Im Vergleich von Lichtbildaufnahmen und den Topographieuntersuchungen durch die Atomic-Force-Microscopy wird klar, dass sich im Lichtmikroskop erkennbare Farbunterschiede auf Dickenunterschiede der Polymerfilme zurückführen lassen. Bei den untersuchten BVT Filmen sind Hell- und Dunkelunterschiede im Lichtmikroskop zu erkennen. In den AFM Aufnahmen lassen sich diese Farbunterschiede auf Dicken zwischen 32 nm und 44 nm zurückführen. Wie u. a. den Arbeiten von Ludwigs [79] zu entnehmen ist, können diese Unterschiede durch Selbstanordnung beim Äquilibrieren der Polymerblöcke, man spricht hier auch von Selbstassemblierung (engl. self assembly), entstanden sein. Da Dickenunterschiede aber sowohl in nicht äquilibrierten, als auch in äquilibrierten Filmen sichtbar sind, kann dieser Prozess als Ursache hier ausgeschlossen werden. Grund für die Schwankungen von bis ± 10 nm kann eine unhomogene Verteilung des Polymers im Lösemittel bzw. eine unvollständige Lösung des Polymers im Lösemittel sein. Eine Ultrafiltration der Polymerlösung wurde nicht durchgeführt. Die hergestellten Polymerfilme besitzen, wie die Kontaktwinkelmessungen erkennen lassen, eine hohe Hydrophobie, die auf die Anteile der Polybutadienblöcke der Teräbutylmethacrylatblöcke im Polymer zurückzuführen ist.

6.2.2 BVT Polymerfilme als Trennschicht von Kompositmembranen

Wie schon die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Kompositmembran in Abbildung 5-36 bis Abbildung 5-39 erkennen lassen, ist der BVT Film komplett auf die Membran übertragen worden. Inhomogenitäten durch Unterschiede in den Schichtdicken lassen sich im Lichtmikroskop durch unterschiedliche Färbungen des Polymerfilms, wie z.B. in Abbildung 5-36, erkennen. Der Wasserfilm auf der Membran in Abbildung 5-36 verdeutlicht, dass der Film auf der Membran als hydrophobe Barrierschicht fungiert. Das Wasser perlt vom Polymerfilm ab, ein Effekt, der auf die durch Kontaktwinkelmessungen bestätigte Hydrophobie des Polymerfilms zurückzuführen ist. Während bei unbeschichteten PET Membranen Wasser durch die Membranporen wandert, zieht sich der Film hier auf der Membran zurück. Abbildung 5-37 zeigt eine zusätzliche Unregelmäßigkeit im Polymerfilm auf der Membran, die im Polymerfilm auf dem Wafer nicht beobachtet wurde und somit durch die Filmübertragung entstanden sein muss. Die Form deutet darauf hin, dass der Film nicht straff auf der Membran abgelegt wurde, sondern an einigen Stellen Falten entstanden sind. Vergleichbare Strukturen werden in anderen Arbeiten, bei denen ein Polymerfilm auf einer Membran abgesenkt wurde, [76], [103] nicht beschrieben. Im hier vorliegenden Fall sind die Falten dadurch entstanden, dass zunächst die Ränder des Polymerfilms in Kontakt mit der Membran gelangt sind. Durch die Adhäsion, die durch Van-der-Waals Wechselwirkungen des hydrophoben Polymerfilms und der hydrophoben Membranoberfläche stark ausgeprägt war, wurde Wasser unter dem Polymerfilm eingeschlossen. Der Polymerfilm wölbte sich über das eingeschlossene Wasser und hüllte diesen ein. Nach dem Abtransport des Wassers durch die Membranstruktur senkte sich der Polymerfilm auf die Membran ab. Hierbei kam es zur Entstehung besagter Falten.

In diesen Falten ist der Film dicker als der einfache Film und die Verdickung ist im Lichtmikroskop zu erkennen. Klar erkennbar ist eine solche Faltung des Polymerfilms in Abbildung 5-40.

Abbildung 5-38 und Abbildung 5-39 zeigen den Rand des Polymerfilms. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist, dass die quadratische Form der Filme sich deutlich von der unbeschichteten Membran abhebt. In der lichtmikroskopischen Aufnahme, Abbildung 5-40, lassen sich unter dem BVT Film auf einer Membran mit 400 nm nominalem Porendurchmesser die bedeckten Membranporen erkennen. Schon im Lichtmikroskop lässt sich so bestätigen, dass die Übertragung der Polymerfilme vom NaCl Wafer auf die Membran durch die Oberflächenabsenkungsmethode zu einer geschlossenen Filmdecke auf der Supportmembran geführt hat.

Durch die Rasterelektronenmikroskopie lässt sich die Abdeckung der Membranporen durch den Polymerfilm auch bei Membranen mit 80 nm nominalem Porendurchmesser beobachten. Weiterhin werden hier löcherige Defekte im Polymerfilm sichtbar. Diese Defekte können verschiedene Ursachen haben. So können Verunreinigungen, die vor der Beschichtung auf dem Wafer lagen, in diese integriert und im späteren Übertragungsprozess herausgelöst worden sein. Weiterhin ist die Probenvorbereitung für das REM eine mögliche Quelle für die Defekte. Die Defekte können somit auch nach der Filmübertragung entstanden sein. Für die Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop müssen die Proben mit Gold beschichtet werden. Dieser Vorgang erfordert trockene Membranen und das Anliegen eines Vakuums. Beim Besputtern werden Goldatome in Richtung der Membran beschleunigt und können den auf der Membran befindlichen Polymerfilm beschädigen. Wenn die Membranen noch Restfeuchte besessen haben, verdampft diese im Vakuum beim Besputtern. Beschädigungen sind hier folglich auch durch schlagartiges und unkontrolliertes Verdampfen des Restwassers in der Membran denkbar. Ein solcher Effekt lässt sich bei weiteren Untersuchungen durch ein schonenderes Trocknungsverfahren, wie z. B. durch die Gefriertrocknung, nahezu ausschließen. Die Abdeckung der Polymeroberfläche durch den Polymerfilm hat auch Auswirkungen auf den gemessenen Kontaktwinkel, gemessen mit der Methode Wassertropfen auf der Membran (Sessile drop) [104].

Abbildung 5-45 lässt erkennen, dass die gemessenen Kontaktwinkel der Ausgangsmembranen mit steigendem Porendurchmesser abnehmen und bei Membranen mit einem effektiven Porendurchmesser von etwa 700 nm der Wassertropfen sogar in die Membranporen sinkt. Bei den Kompositmembran werden die Membranoberflächen und die Membranporen vom Polymerfilm bedeckt und der Kontaktwinkel wird etwa so groß, wie der des reinen Polymerfilms. Trotz der Abdeckung der Membranporen durch den Polymerfilm ist jedoch eine Abnahme des Kontaktwinkels mit steigendem Porendurchmesser der Supportmembran zu erkennen. Ein Grund für die Abnahme des Kontaktwinkels kann zum einen das Einsinken des Polymerfilms über den Membranporen und zum anderen eine Zunahme von Defekten in der Filmstruktur sein. Indizien über Defekte im Polymerfilm und das vermehrte Auftreten von Defekten bei steigendem Durchmesser der Poren der Supportmembran lassen sich über die Durchlässigkeit einer FITC Farbstofflösung durch den Polymerfilm der Kompositmembran erbringen. Während bei der Kompositmembran mit 30 nm und 80 nm nominalem Porendurchmesser der

Diskussion

Supportmembran weniger als 2% des Farbstoffs, der im Tropfen auf der Membran war, durch die Kompositmembran auf die Permeatseite gelangte, konnten bei der Kompositmembran mit 400 nm Support 30% der Farbstoffmenge im Permeat nachgewiesen werden. Als Ursache für Defekte im Polymerfilm auf der Membran mit 400 nm nominalen Porendurchmessern kann die im Vergleich zum Porendurchmesser geringe Filmdicke ausgemacht werden. Der Polymerfilm, der eine Dicke von nur etwa 100 nm besitzt, deckt die etwa 700 nm großen Poren Supportmembran nicht mehr ausreichend ab, sondern sinkt in die Poren bzw. reißt über den Poren ein. Als Ursache dafür, dass auch im Fall der Kompositmembran mit 30 und 80 nm nominalem Porendurchmesser der Supportmembran Farbstoff durch die Membran auf die Permeatseite gelangte, kann bei den geringen durch die Membran gelangten Farbstoffmengen auch eine Diffusion des Farbstoffs durch den geschlossenen Polymerfilm denkbar sein. Die Blockpolymerfilme waren nicht äquibriert, somit ist eine homogene Orientierung der Polymere unwahrscheinlich. Die gequollenen hydrophilen Polymerblöcke des Polyvinylpyridin können hier einen diffusiven Stofftransport der sehr kleinen Farbstoffmoleküle ermöglichen. Der deutliche Anstieg der Farbstoffdurchlässigkeit mit zunehmendem Porendurchmesser der Supportmembran ist jedoch auf eine Zunahme der Defekte im Polymerfilm zurückzuführen. Abbildung 6-1 verdeutlicht noch einmal die Ergebnisse, die schon in Tabelle 5-11 aufgelistet wurden.

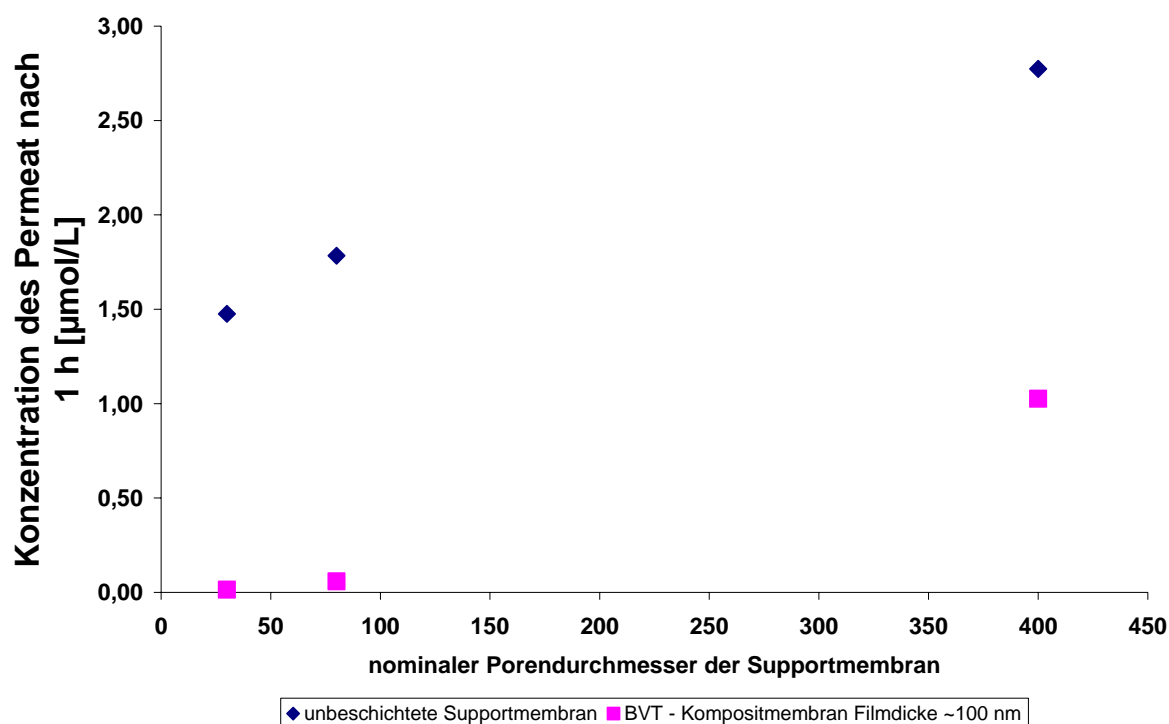


Abbildung 6-1: Konzentration des NaFITC nach Durchgang durch die Support- und die Ausgangsmembran auf der Permeatseite in Abhängigkeit vom nominalen Porendurchmesser der Supportmembran. Volumen der NaFITC Lösung auf der Membran: 10 µL; $c(\text{NaFITC}) = 1 \text{ mmol/L}$.

Fazit

Die Abdeckung von Membranporen durch BVT Filme der Dicke 100 nm ist bis zu einem Porendurchmesser von etwa 100 nm erfolgreich verlaufen. Verwendet man Supportmembranen mit größeren Porendurchmessern, so nehmen die Defekte im Polymerfilm zu. Die Ursache für die Defekte kann nur darin zu finden sein, dass der verwendete Polymerfilm die großen Membranporen nicht mehr abdecken kann und sich Defekte im Polymerfilm über den Poren entwickeln. Bei weiteren Untersuchungen von Kompositmembranen bestehend aus 100 nm dicken BVT Polymerfilmen, sollten bei zukünftigen Betrachtungen als Support keine Membranen verwendet werden, deren Porendurchmesser deutlich über 100 nm liegt.

6.3 Hydrogelfilme und Kompositmembranen

6.3.1 Hydrogelfilme

Wie bei dem BVT Polymer war es auch bei dem Hydrogel möglich, über Spin-Casting dünne Filme auf Wafern zu erzeugen. Die Dicke der Hydrogelfilme war auch hier von den gleichen Parametern abhängig, wie bei der Beschichtung mit BVT, also von der Konzentration der Lösung, mit der der Film hergestellt wurde und der Umdrehungsgeschwindigkeit der Wafer während der Beschichtung. Eine exakte Bestimmung der Dicke der trockenen Polymerfilme war aufgrund eines Ellipsometerdefekts nicht möglich. Die Arbeiten von C. Corten [34] lassen jedoch bei den gewählten Beschichtungsparametern Filmdicken von etwa 400 nm erwarten. Abbildung 5-46 verdeutlicht, dass auch bei den Hydrogelfilmen durch eine Belichtung des Filmes die Stabilität entscheidend verbessert werden konnte. Unbelichtete Filme lösten sich bei Kontakt mit Wasser direkt wieder auf. Über einen Zeitraum von 60 Minuten mit UV – Licht mit $\lambda > 324$ nm belichtete Hydrogelfilme waren dagegen im betrachteten Zeitraum gegenüber Wasser resistent. Die Resistenz des Hydrogelfilms kann über die Nachvernetzung durch eine 2+2 Cycloaddition der Dimaleinimid – Einheiten im Polymer erklärt werden. Durch die Nachvernetzung erlangte der Hydrogelfilm die erforderliche Stabilität, um auf eine Supportmembran übertragen werden zu können. Die direkte Übertragung des Hydrogelfilms vom Si-Wafer auf die Membran war nicht möglich, daher wurde die Vorbehandlung des Si-Wafers mit Gelatine erforderlich.

Gelatinebeschichtung

Wie das Lichtmikroskopiebild in Abbildung 5-48 zeigt, ist die homogene Beschichtung des Si-Wafers mit Gelatine durch Spin-Casting Methoden möglich. Um Defekte, wie sie in Abbildung 5-49 und Abbildung 5-50 sichtbar sind, auszuschließen, ist stets eine Ultraschallbehandlung der Gelatine-Ausgangslösung erforderlich. Hierdurch werden Mikroblasen in der Lösung entfernt und können somit auch nicht mehr zu den erkennbaren Defekten führen. Die Dauer mit der die Gelatinelösung im warmen Ultraschallbad verblieb (etwa 30 Minuten), war hier nicht ausreichend, um alle Mikroblasen aus der Lösung zu entfernen. Zum vollständigen Auflösen der Gelatine und zum Entfernen der Luftblasen aus der Lösung sollte die Lösung deutlich länger im warmen Ultraschallbad verbleiben. Weiterhin kann die Präparation in einer

Diskussion

Sterilbank erfolgen. Hierdurch können Verunreinigungen der Umgebungsluft auf dem Wafer ausgeschlossen werden.

Die schon bei der BVT Beschichtung vorhandenen Partikel aus Verunreinigungen bzw. agglomeriertem Polymer können hier als weitere Ursache der erkennbaren Defektstrukturen ausgemacht werden. Sämtliche lichtmikroskopischen Aufnahmen des Gelatinefilms lassen jedoch eine vollständige Bedeckung des Si-Wafers mit Gelatine erkennen. Daher konnten die gelatinebeschichteten Wafer für eine Weiterbeschichtung mit dem Hydrogel verwendet werden. Auf die Bestimmung der Dicke des aufgetragenen Gelatinefilms musste hier ebenfalls aufgrund eines Ellipsometerdefekts verzichtet werden. Aufgrund der gewählten Rahmenbedingungen – hohe Gelatinekonzentration und Beschichtung des Wafers bei 2000 rpm ist jedoch ein Film erzeugt worden, dessen Dicke ausreichend war, das nachträgliche Auflösen des Films mit heißem Wasser zu ermöglichen.

Hydrogelfilm auf Gelatine beschichtetem Wafer

Die im Gelatinefilm vorhandenen Defektstrukturen sind auch nach Überdeckung mit dem Polymerfilm sichtbar. Abbildung 5-51 und Abbildung 5-52 lassen erkennen, dass im Polymerfilm weitere Defektstrukturen entstanden sein müssen, die durch Verunreinigungen auf dem Wafer oder Aggregation des Polymers entstanden waren. Ob die Defekte oberflächlich waren, oder aber die gesamte Filmdicke durchdrangen, ließ sich an dieser Stelle nicht eindeutig feststellen. Auch hier kann der Einsatz einer Sterilbank von Vorteil sein. Durch die Nachvernetzung des Polymerfilms über die 2+2 Cycloaddition wurden auch die Defektstrukturen fixiert. Die Hydrogelfilme quellen jedoch beim Einsatz in wässrigen Medien. Wenn der Polymerfilm auf der Membranoberfläche fixiert ist und das um die Defekte herum befindliche Polymer quillt, ist hier eine Reduzierung der Dimension der Defekte zu erwarten. Defekte Stellen quellen somit zu und sind somit nicht mehr von Bedeutung.

6.3.2 Hydrogelkompositmembranen

Bei der optischen Beurteilung der Kompositmembranen zeigt sich, dass eine vollständige Übertragung des Hydrogelfilms nur erfolgreich war, wenn ein ausreichender Kontakt der Membran mit dem Hydrogelfilm bei der Belichtung existiert hat. Ist durch die Belichtung die Bindung des Hydrogelfilms zur Membran vollständig, so verbleibt nach Auflösen der Gelatine der gesamte Hydrogelfilm auf der Membran und deckt diese in seinem Gesamtumfang ab. Die in Abbildung 5-58 und Abbildung 5-59 zu erkennenden Inhomogenitäten waren auf dem beschichteten Wafer nicht zu sehen, müssen also bei der Übertragung auf die Membran entstanden sein. Bei der Auflösung der Gelatineschicht wurden mit kochendem Wasser und Ultraschall recht drastische Methoden angewandt. Das Auflösen der Gelatine kann nicht homogen über die gesamte Waferfläche erfolgen. Hat sich die Gelatine bis zu einem gewissen Punkt aufgelöst, überwiegen die Bindungskräfte zwischen Membran und Hydrogelfilm. Durch den Ultraschall wird dann der Bereich des Filmes, der mit noch nicht vollständig gelöster Gelatine in Kontakt steht, von dieser quasi weggerissen. Die Defektstrukturen können hier

ein Indiz für diesen Sachverhalt sein. Verhindern lassen sich solche Defekte durch sanftere Methoden beim Auflösen der Gelatineschicht, wie z.B. durch den Verzicht auf Ultraschall. Auch in den REM-Aufnahmen ist der Polymerfilm auf der Trägermembran deutlich sichtbar. Die in Abbildung 5-60 zu erkennenden Helligkeitsunterschiede des Hydrogelfilms auf der Membran können auf unterschiedliche Dicken des Hydrogelfilms zurückgeführt werden. Abbildung 5-62 verdeutlicht, dass an den Stellen, an denen der Film dicker ist, die Membranporen vollständig bedeckt sind. In Abbildung 5-63 hingegen lässt sich die Dicke des betrachteten Polymerfilms an den Stellen, die heller erscheinen, an denen der Polymerfilm also dünner ist, auf etwa 400 nm beziffern. Weiterhin ist hier erkennbar, dass der Polymerfilm die Poren nicht mehr bedeckt. Der Film ist direkt über den Poren eingebrochen. Der Vergleich von Abbildung 5-64 und Abbildung 5-65 unterstreicht diese Theorie. Während in Abbildung 5-64 die unbeschichtete Membran und die Membranporen zu erkennen sind, deuten die Umrisse der Membranporen in Abbildung 5-65 auf einen in die Poren eingebrochenen Polymerfilm hin. Bei der Betrachtung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen darf hier die Präparation der Proben nicht unberücksichtigt bleiben. Es kann davon ausgegangen werden, dass der auf die Membran übertragende Polymerfilm im wässrigen Medium unter Standardbedingungen, bei 20°C ein anderes Erscheinungsbild besitzt. Das Polymer quillt in diesem Fall zum Hydrogel. Das Anlegen eines Vakuums zur Probenpräparation verändert diesen Film. Im Vakuum werden auch Spuren von Wasser aus der Membran und dem Film entfernt. Durch das Entfernen des Wassers sackt der Polymerfilm wieder in sich zusammen. Der Beschuss mit Goldatomen bewirkt zusätzlich eine Beschädigung des Hydrogelfilms. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurde der Film im Rasterelektronenmikroskop unter natürlichen Bedingungen untersucht. Hierfür ist der „environmental“ Modus angedacht. Bei der Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) Methode wird die Kompositmembran im wässrigen Medium, ohne Goldbeschichtung, bei einer Temperatur von 2°C und einem Druck von etwa 500 mbar betrachtet. Die Betrachtung der Membran durch das REM im environmental Modus ließ jedoch nur unscharfe Aufnahmen von der Membranoberfläche ohne Aussagekraft zu. Hier erschöpfen sich die Möglichkeiten der Rasterelektronenmikroskopie. Wässrige Kompositmembranen oder gar ein Quellen oder Entquellen des Hydrogels konnte geräte-technisch nicht beobachtet werden.

Abschließende Ergebnisse lassen sich hier nur über die Diffusionsmessungen erwarten.

Diffusionsmessung der Hydrogel - Kompositmembranen

Auch der Diffusion des Dextrans mit 4000 g/mol durch die Kompositmembran, bei der der Support von einer Membran mit fast 700 nm effektiven Porendurchmessern gebildet wird, stellt die Membran eine deutliche Barriere entgegen. Der Diffusionskoeffizient der freien Diffusion wird vom etwa $1.5 \cdot 10^{-9}$ m²/s auf Werte von $1.23 \cdot 10^{-10}$ bis $1.78 \cdot 10^{-10}$ reduziert. Die Daten aus Abbildung 5-68 verdeutlichen, dass die Diffusion durch die Kompositmembran fast ebenso schnell verläuft, wie durch die unbeschichtete Ausgangsmembran. Zurückzuführen ist dies darauf, dass der Hydrogelfilm bei pH-Werten unter 7 stark gequollen ist. Das gequollene Hydrogelnetzwerk stellt der Diffusion keinen Widerstand entgegen. Die Diffusion des

Diskussion

Dextran wird nicht mehr behindert, als bei der unbeschichteten Kompositmembran. Bei pH 10 hingegen ist ein deutlicher Unterschied zu den unbeschichteten Membranen festzustellen. Der Diffusionskoeffizient wird von $1.59 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ auf $6.75 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ herabgesetzt. Bei pH 10 liegt das Hydrogelnetzwerk in kollabiertem Zustand vor [34, 36]. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die pH-Schaltbarkeit des Poly(2-vinylpyridins). Abbildung 6-2 und Abbildung 6-3 sollen die beobachteten Effekte bei pH 7 und pH 10 beschreiben.

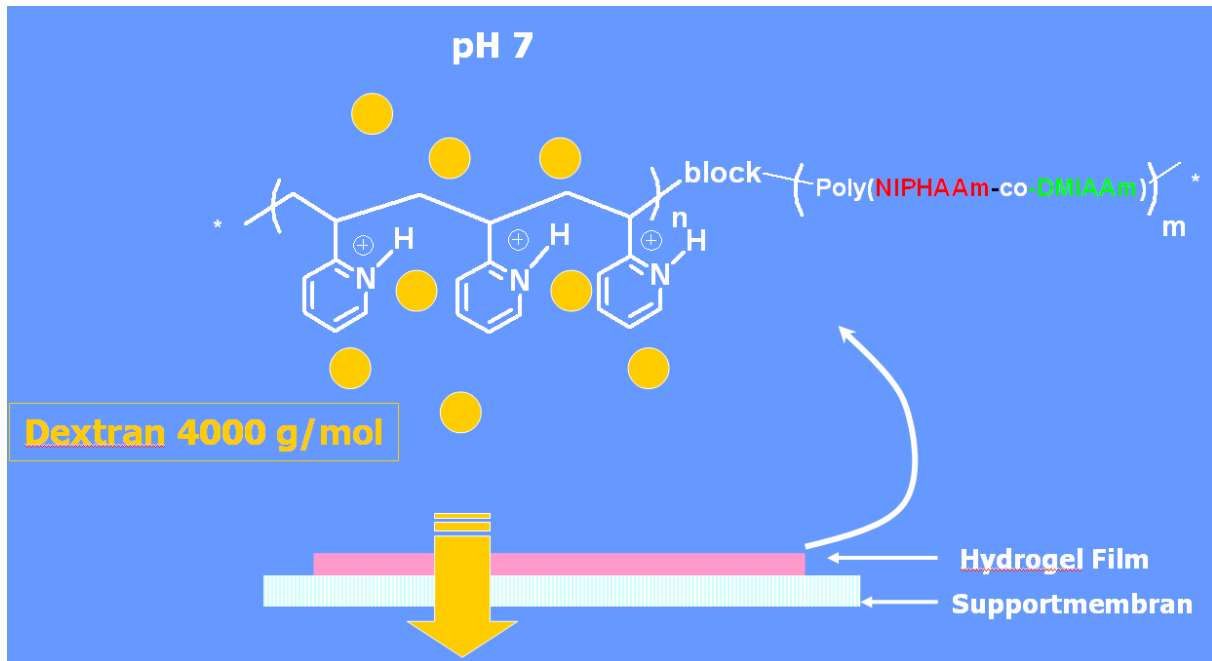


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung der Effekte bei der Diffusion von Dextran mit $M=4000 \text{ g/mol}$ durch die Hydrogel Kompositmembran bei pH 7.

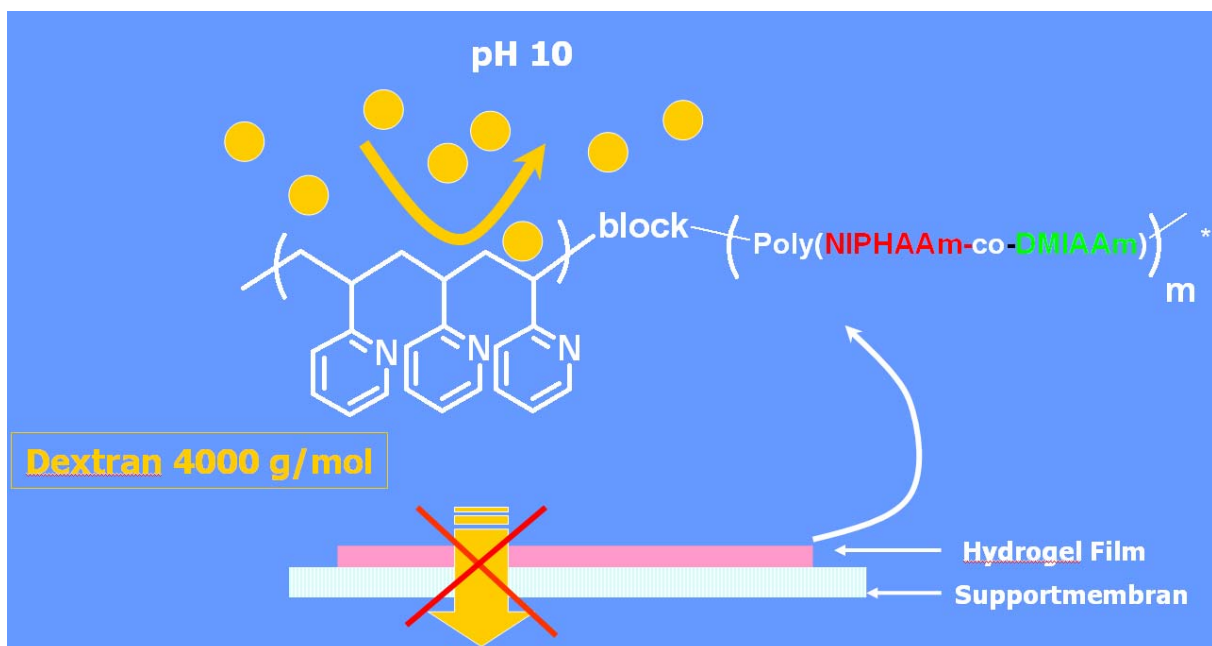


Abbildung 6-3: Schematische Darstellung der Effekte bei der Diffusion von Dextran mit $M=4000 \text{ g/mol}$ durch die Hydrogel Kompositmembran bei pH 10.

Das kollabierte Hydrogelnetzwerk bildet auf der Membran einen kompakten Film aus, der eine deutliche Barriere für die Diffusion der Dextrane darstellt. Der hier zu beobachtende Effekt ist reversibel. Wird der pH-Wert über der Kompositmembran von pH 10 wieder auf pH 7 oder pH 2 gesenkt, so ist eine Behinderung der Diffusion durch den Hydrogelfilm nicht mehr festzustellen. Das Hydrogel verhält sich folglich als Film auf der Supportmembran, wie in seiner Lösung oder als Film auf einem Si-Wafer [34]. Schalteffekte von Polymeren zum Funktionalisieren von Membranen zu verwenden, ist ein Forschungsgebiet, das in verschiedenen vergleichbaren Arbeiten großes Forschungsinteresse hervorruft. In [105] und [106] werden hierzu ebenfalls PET Membranen funktionalisiert. Die Polymerblöcke werden jedoch nicht, wie in dem hier vorgestellten neuen Verfahren, von einem separaten Träger auf die Membran transferiert, sondern werden gezielt auf der Membran bzw. in den Membranporen synthetisiert. Bei diesem, auch „grafting from“ genannten Verfahren, wird über lebende radikalische Polymerisation bzw. ATRP der Polymerblock auf bzw. in der Membran gezielt aufgebaut. Die Länge der Polymerblöcke kann über die Reaktionsparameter kontrolliert werden. Hier war es möglich, zunächst einen Block Poly(*N*-isopropylacrylamid) an der Membran zu synthetisieren und an diesem einen Block Polyacrylsäure zu generieren. Durch die Kombination dieser beiden schaltbaren Polymere ist es gelungen, in Abhängigkeit von den externen Stimuli, Temperaturänderung und pH-Änderung, gezielt auf die Permeabilität der Kompositstruktur Einfluss zu nehmen. Wie auch in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, ist es folglich möglich, den Schalteffekt dieser „intelligenten“ Polymere für unterschiedliche Applikationen zu nutzen. So könnten Kompositmembranen als Mikroventilsysteme auch im Bereich der Bio- und Medizintechnik, beispielsweise in den „Lab-on-a-chip“ Systemen zum Einsatz kommen.

7 Gesamtzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer Kompositmembranen bestehend aus geeigneten Trägermembranen und dünnen Filmen aus neu entwickelten Polymeren als trennaktive Schicht. Die speziellen Eigenschaften der verwendeten maßgeschneiderten Blockpolymere sollten das gezielte Ansteuern der Trenneigenschaften der Membran ermöglichen. Im Vordergrund stand hierbei zunächst die Charakterisierung der Ausgangsmembran, um einerseits die Eignung als Trägermembran zu prüfen und andererseits Vergleichsergebnisse zwischen Ausgangs- und Kompositmembran zu erhalten. Bei den untersuchten Ausgangsmembranen handelte es sich um ionenstrahlgeätzte Polyethylenterephthalatmembranen mit nominalen Porendurchmessern von 30, 80 und 400 nm. Die Charakterisierungen erfolgten mit mikroskopischen Methoden (Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop), Permporometrie, Kontaktwinkelmessungen und letztlich mit Diffusionsmessungen verschiedener Lösungen (Dextrane, Proteine, Farbstoff).

Parallel hierzu wurden dünne Filme der maßgeschneiderten Polymere über Spin-Casting Methoden hergestellt und charakterisiert (Stabilität, Kontaktwinkel, Dicke, Homogenität). Bei den Polymeren handelte es sich um die Triblockterpolymere Poly(butadien)-poly(vinylpyridin)-poly(*tert*-butylmetacrylat), BVT, und Poly(2-vinylpyridin)-Poly(*N*-isopropylacrylamid-co-dimethylmaleinimid). Die Filme wurden auf Si-Wafern oder auf NaCl-Wafern angefertigt und anschließend auf die Trägermembran übertragen.

Eine Übertragung der Filme erfolgte polymerspezifisch über eine Oberflächen-Absenkungsmethode und über ein neu entwickeltes Kontaktverfahren.

Die Kompositmembranen wurden analog zu den Untersuchungen der Ausgangsmembranen charakterisiert. Bei den membrantechnischen Untersuchungen konnte auf die im Arbeitskreis etablierten Methoden [44, 46, 82, 101] zurückgegriffen werden. Die Oberflächen-Absenkungsmethode findet sich auch in Arbeiten von Goedel *et al.* [57, 107] sowie bei E. Emmrich [108] und konnte hier auch für die Übertragung von Polymerfilmen auf Membranen genutzt werden. Bedingung für die Anwendung dieser Methode ist eine Lösungsbeständigkeit der Polymerfilme gegenüber Wasser und eine hohe Hydrophobie, sodass ein Aufschwimmen des Polymerfilms an der Wasseroberfläche gewährleistet werden kann.

Bei den untersuchten Supportmembranen konnte ein größerer Porendurchmesser festgestellt werden, als nominal angegeben. Mit steigendem nominalem Porendurchmesser stieg die Abweichung vom Nominalwert. Die Polymerfilme wurden in Abhängigkeit der Konzentration der Ausgangslösung und der Umdrehungsgeschwindigkeit in unterschiedlichen Dicken hergestellt. Erforderliche Parameter für die Homogenität der Filme und die Herstellung von Filmen gewünschter Schichtdicke wurden hierbei bestimmt und Standards für die Beschichtung festgelegt [34, 77]. Die Stabilität der Polymerfilme wurde über eine Nachvernetzung mittels UV – Bestrahlung erhöht. Die angefertigten Filme konnten vollständig von den Wafern auf die Supportmembran übertragen werden. Verglichen mit den Arbeiten von Yang *et al.* [76] hatte

die Methode weiterhin den Vorteil, dass auf den Einsatz von HF-Lösungen verzichtet werden konnte. Die neu entwickelten Verfahren ermöglichten die Übertragung sowohl hydrophiler als auch hydrophober Polymerfilme. Auch die Übertragung von orientierten Polymerfilmen ist hier denkbar. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Blockterpolymeren aus BVT ließ sich im Dünnsfilm jedoch über die Methode des Äquilibrierens keine weit reichende membranähnliche Struktur erzeugen, sodass hier nur die Übertragung des kompakten Polymerfilms durchgeführt werden konnte. Die Kontrolle der Eigenschaften der hier verwendeten Triblockpolymere ist deutlich komplexer als bei Diblockpolymere. Einfachere Systeme, wie Diblockpolymere mit bekanntem Phasendiagramm, die durch Phasenseparation membranähnliche Strukturen ausbilden [76], können jedoch mit dieser Methode auf entsprechende Stützmembranen übertragen werden. Somit kann eine neue Generation von Kompositmembranen erzeugt werden.

Die Supportmembranen mit 80 nm nominalem Porendurchmesser erwiesen sich als geeignet, den 100 nm dicken BVT Film dauerhaft zu stützen. Supportmembranen mit größeren Porendurchmessern eignen sich weniger, da der Polymerfilm nicht mehr stabil genug ist, die Membranporen ausreichend zu überspannen. Der Hydrogelfilm liegt in wässriger Lösung deutlich gequollen vor [34]. Somit konnte hier auf Supportmembranen mit einem effektiven Porendurchmesser von etwa 700 nm zurückgegriffen werden. Der Hydrogelfilm zeigt in gequollenem Zustand, bei pH 2 oder pH 7 keine signifikanten Eigenschaften eines Barrierefilms auf der Membran. Erst bei pH 10 kollabiert das Hydrogel auf der Membran und reduziert die Diffusion von Dextran durch die Membran. Der Effekt ist reversibel.

Methodische Besonderheiten

Sämtliche hergestellten Kompositmembranen sind nach Fertigstellung vor einer Durchtrocknung zu schützen, da sich durch das Trocknen die Polymerfilme zusammenziehen und somit der Film, speziell über den Poren, aufreist.

Bezüglich der Diffusionsmessungen und der effektiven Diffusionskoeffizienten hat sich die Bestimmung über mit FITC markierte Dextranlösungen mit einem mittleren Molekulargewicht der Dextrane von 4000 g/mol, sowie die Bestimmung der Konzentrationen über fluoreszenzspektroskopische Methoden als am geeignetsten erwiesen. Höhermolekulare Dextrane, wie das Dextran mit einem Molekulargewicht von 70000 g/mol, sind bei Membranen mit 30 nm und 80 nm nominalem Porendurchmesser stark in ihrer Diffusion gehindert und lassen sich auf der Permeatseite aufgrund von Konzentrationsgrößen im Bereich weniger nmol/L nur schlecht detektieren. Diffusionsmessungen mit ^{125}I markierten Proteinen bieten hier die Möglichkeit, nicht nur Konzentrationsveränderungen im Sub-nanomol pro Liter-Bereich zu detektieren, sie können ebenfalls Aufschluss über Adsorptions- und Absorptionseffekte geben. Da der Umgang mit radioaktiv markierten Substanzen jedoch einen erhöhten Sicherheitsaufwand bedeutet, ist von dieser Methode abzusehen.

Gesamtzusammenfassung

Fazit

Die vielseitig einsetzbaren PET Membranen [46], [83] sind auch als Trägermembranen für maßgeschneiderte Blockpolymerfilme geeignet. In Wissenschaft und Forschung nehmen maßgeschneiderte Kompositmembranen einen immer bedeutenderen Stellenwert ein. Sobald geeignete Polymerfilme, ggf. auf Basis orientierter, schaltbarer Blockpolymere hergestellt werden können, kann es mit den hier beschriebenen Methoden ermöglicht werden, aus diesen Filmen eine Membran mit entsprechenden Trenneigenschaften herzustellen. Die Herstellung von Kompositmembranen, die durch einen externen Stimulus, wie beispielsweise eine pH-Wert- oder die Temperaturänderung, schaltbar sind, kann schon heute mittels der hier beschriebenen Verfahren ermöglicht werden. Innovation lässt sich aber erst dann identifizieren, wenn sie den Markt erreicht hat. Schlussendlich dürfte es daher, ausgehend von dem hier beschriebenen Projekt, noch erheblichen Forschungsaufwand bedeuten, ein anwendungsbezogenes Verfahren zu etablieren, das sich erfinderisch und innovativ zugleich den Herausforderungen der modernen Trenntechnik stellt. Diese Arbeit stellt einen wesentlichen Bestandteil dar, den Weg in diese Richtung zu ebnen.

Marcel Gawenda im September 2009

8 Literaturverzeichnis

- [1] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [2] C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.*, 101, **2001**, 3661.
- [3] K. Kretschmer, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Dresden, **2005**.
- [4] H.G. Elias, *Makromoleküle. 6 ed. Bd 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [5] K.H. Ott, L. Morbitzer, *Kunststoff Handbuch 3/2 Technische Polymer-Blends*, Carl Hanser Verlag, **1993**.
- [6] D.W.v.Krevelen, *Properties of Polymers*, Chapter 7: Cohesive Properties and Solubility, Vol. 2, Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam-Oxford-New York **1976**, 189.
- [7] E.A Grulke, *Polymer Handbook*, Physical Constants of some Important Polymers, Vol. VII, Wiley & Sons, Weinheim, **1989**, 519.
- [8] A. Strunk-Westermann, *Dissertation*, Universität GH Essen, Technische Chemie, Essen, **2000**.
- [9] J.H. Wendorff, *Kunststofftechnik: Aufarbeiten von Polymerblends*, VDI Verlag **1989**, 11.
- [10] K. Asakawa, T. Hiraoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, **2002**, 6112.
- [11] A. Knoll, *Dissertation*, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Bayreuth, **2003**.
- [12] E. Helfand, Z.R. Wasserman, *Macromolecules*, 9(6), **1976**, 879.
- [13] E. Helfand, Z.R. Wasserman, *Macromolecules*, 11(5), **1978**, 960.
- [14] E. Helfand, Z.R. Wasserman, *Macromolecules*, 13(4), **1980**, 994.
- [15] L. Leibler, *Macromolecules*, 13(6), **1980**, 1602.
- [16] M.W. Matsen, M. Schick, *Phys. Rev. Lett.*, 72(16), **1994**, 2660.
- [17] F.S. Bates, C.H. Frederickson, *Physics Today*, **1999**, 32.
- [18] A.K. Khandpur, S. Foerster, F.S. Bates, I.W. Hamley, A.J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules*, 28(26), **1995**, 8796.
- [19] K. Fukunaga, H. Elbs, R. Magerle, G. Krausch, *Macromolecules*, 33, **2000**, 947.
- [20] H.G. Elias, *Makromoleküle*, Vol. 4, Hüthning & Wepf Verlag, Heidelberg, Basel, **1981**.
- [21] F.C. Leavitt, V. Stannett, M. Szwarc, *J. Polymer Sci*, 31, **1958**, 193.
- [22] A. Fischer, A. Brambilla, P. Lochon, *Macromolecules*, 32, **1999**, 6069.
- [23] P.P. Spiegelman, G. Parravano, *J. Polymer Sci. A*, A2, **1964**, 2245.
- [24] J. Bohrisch, U. Wendler, W. Jaeger, *Macromol. Rapid. Commun.*, 18, **1997**, 975.

Literaturverzeichnis

- [25] R. Pelton, *Science*, 85, **2000**, 1.
- [26] P.W. Atkins, J. d.Paula, *Physical Chemistry*, 7th edition, Oxford University Press, Oxford, **2002**.
- [27] H.G.Schild, *Prog. Polym. Sci.*, 17(2), **1992**, 163.
- [28] M. Shibayama, T. Tanaka, *Adv. Polym. Sci.*, 109, **1993**, 1.
- [29] S.K. Vakkalanka, C.S. Brazel, C.S. Peppas, *J. Biomat. Sci., Polym Ed.*, 8, **1996**, 119.
- [30] A. Gutowska, Y. H. Bae, H. Jacobs, F. Mohammad, D. Mix, J. Feijen, S.W. Kim, *J. Biomed. Mater. Res.*, 29, **1995**, 811.
- [31] S.-Q. Liu, Y. Yang, X. Liu, Y. Tong, *Biomacromolecules*, 4, **2003**, 1784.
- [32] D. Seifert, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Dresden, **2005**.
- [33] J.H. Priest, S.L. Murray, R.J. Nelson, A.S. Hoffman, *ACS Symp. Ser.*, 350, **1987**, 255.
- [34] C. Corten, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Dresden, **2008**.
- [35] C.D. Vo, D. Kuckling, H.J. Adler, M. Schönhoff, *Coll. Polym. Sci.*, 280, **2002**, S. 400.
- [36] D. Kuckling, C.D. Vo, S.E. Wohlrab, *Langmuir*, 18(11), **2002**, 4263.
- [37] S. Wohlrab, D. Kuckling, *J. Poly. Sci. Part A*, 39(21), **2001**, 3797.
- [38] N. Dingenouts, C. Norhausen, M. Ballauff, *Macromolecules*, 31, **1998**, 8912.
- [39] S.M. Hudson, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, S. 1173.
- [40] H.G.O. Becker, Autorenkollektiv, *Organikum: Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Vol. 20, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 311.
- [41] K. Ohlrogge, K. Ebert, *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [42] GE Osmonics Labstore, Minnetonka, *Filtration & Separation Spectrum*, <http://www.osmolabstore.com>, Minnesota USA, **03.11.2008**.
- [43] K.V. Peinemann, V. Abetz, P.F.W. Simon, *Nature Materials*, 6, **2007**, 992.
- [44] M. Ulbricht, *Polymer*, 47, **2006**, 2217.
- [45] K.V. Peinemann, S.P. Nunes, *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, 1.
- [46] C. Geismann, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Institut für Technische Chemie 2, Essen, **2007**.
- [47] C.R. Martin, M. Nishizawa, K. Jirage, M. Kang, *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 1925.
- [48] L. Vogelaar, J.N. Barsema, C.J.M. van Rijn, W. Nijdam, M. Wessling, *Adv. Mater.*, 15, **2003**, 1385.
- [49] L. Vogelaar, R.G.H. Lammertink, J.N. Barsema, W. Nijdam, L.A.M. Bolhuis-Versteeg, C.J.M. van Rijn, *Small*, 1, **2005**, 645.
- [50] S.R. Quake, A. Scherer, *Science*, 290, **2000**, 1536.

-
- [51] C.J.M. van Rijn, W. Nijdam, S. Kuiper, G.J. Veldhuis, H. van Woelferen, M. Elwenspoek, *J. Micromech. Microeng.*, **9**, **1999**, 170.
 - [52] H.M. Alsayouri, C. Langheinrich, Y.S. Lin, Z. Ye, S. Zhu, *Langmuir*, **19**, **2003**, 7307.
 - [53] W. Lee, R.A. Hendel, P. Dedek, V. Janout, S.L. Regen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 6793.
 - [54] W. Lee, R.A. Hendel, P. Dedek, V. Janout, S.L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 10599.
 - [55] M. Lahav, E. Katz, A. Doron, F. Patolski, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, **1999**, 862.
 - [56] D.T. Bong, T.D. Clark, J.R. Granja, M.R. Ghadiri, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, **2001**, 988.
 - [57] W. Goedel, H. Xu, *Angewandte Chemie*, **115** **2003**, 4842.
 - [58] P.A. Kralchevsky, N.D. Denkov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, **2001**, 383.
 - [59] N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir*, **8**, **1992**, 3183.
 - [60] Xu, W.A. Goedel, *Langmuir*, **19**, **2003**, 4950.
 - [61] W.A. Goedel, *Europhys. Lett.*, **42**(4), **2003**, 607.
 - [62] U. Beginn, G. Zipp, A. Mourran, P. Walther, M. Möller, *Adv. Mater.*, **12**, **2000**, 510.
 - [63] M. Sára, U.B. Sleytr, *J. Memb. Sci.*, **33**, **1987**, 27.
 - [64] B. Schuster, D. Pum, M. Sara, O. Braha, H. Bayley, U.B. Sleytr, *Langmuir*, **17**, **2001**, 499.
 - [65] S.P. Nunes, K.V. Peinemann, *Membrane Technology in the Chemical Industry*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
 - [66] V. Abetz, T. Brinkmann, M. Dijkstra, K. Ebert, D. Fritsch, K. Ohlrogge, D. Paul, K.-V. Peinemann, S. P. Nunes, N. Scharnagl, M. Schossig, *Adv. Eng. Mat.*, **8**, **2006**, 328.
 - [67] M.A. Hillmyer, *Adv. Polym. Sci.*, **190**, **2005**, 137.
 - [68] S.P. Nunes, *Trends Polym. Sci.*, **5**, **1997**, 187.
 - [69] A.R. Luxton, A. Quig, M.J. Delvaux, L. Fetters, *Polymer*, **19**, **1978**, 1320.
 - [70] W. Zha, C. Dae Han, D.H. Lee, S.H. Han, J.K. Kim, J.H. Kang, C. Park, *Macromolecules*, **40**, **2007**, 2109.
 - [71] C.J. Clarke, A. Eisenberg, J. La Scala, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, Z. Li, S. Qu, D. Nguyen, S.A. Schwarz, Y. Strzhemechny, B.B. Sauer, *Macromolecules*, **30**, **1997**, 4184.
 - [72] M.W. Matsen, F.S. Bates, *Macromolecules*, **29**, **1996**, 1091.
 - [73] O. Ikkala, G. t.Brinke, *Science*, **295**, **2002**, 2407.
 - [74] A. Sidorenko, I. Tokarev, S. Minko, M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, **2003**, S. 12211.

Literaturverzeichnis

- [75] S.H. Kim, M.J. Misner, T. Xu, M. Kimura, T.P. Russell, *Adv. Mater.*, 16, **2004**, 226.
- [76] S.Y. Yang, I. Ryu, H.Y. Kim, J.K. Kim, S.K. Jang, T.P. Russell, *Adv. Mater.*, 18, **2006**, 709.
- [77] S. Ludwigs, A. Böker, V. Abetz, A. H. E. Müller, G. Krausch, *Polymer*, 44, **2003**, 6815.
- [78] U. Jeong, D. Y. Ryu, D. H. Kho, J. K. Kim, J. T. Goldbach, D. H. Kim, T.P. Russell, *Advanced Materials*, 16, **2004**, 533.
- [79] S. Ludwigs, *Dissertation*, Universität Bayreuth, Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften, Bayreuth, **2004**.
- [80] S. Amelinckx, *Handbook of Microscopy*, Vol. 3. Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [81] H. Römpp, J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon*, Vol. 10, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [82] U. Langenhagen, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Institut für Technische Chemie 2, Essen **2008**.
- [83] A. Jena, K. Gupta, *Fluid/Part. Sep. J.*, 4, **2002**, 227.
- [84] P. Shao, R.Y.M. Huang, X. Feng, W. Anderson, *AIChE J.*, 50, **2004**, 557.
- [85] Pharmacosmos A/S, <http://www.dextran.net>, **03.11.2008**.
- [86] K.A. Granath, B.E. Kwist, *J. Chrom.*, 28, **1967**, 69.
- [87] S.P.L. Sörensen, *Biochem. Z.*, 21, **1909**, 131.
- [88] S.P.L. Sörensen, *Biochem. Z.*, 22, **1909**, 352.
- [89] S.P.L. Sörensen, *Ergeb. Physiol.*, 12, **1912**, 393.
- [90] S. Vuay-Kumar, C.E. Bugg, K.D. Wilkinson, W.J. Cook, *Proc. Nati. Acad. Sci. USA*, 82, **1985**, 3582.
- [91] H.P. Jennissen, M. Chatzinikolaidou, H.M. Rumpf, PCT Patent WO 02/009788 A1, *Method for Producing Bioactive Implant Surfaces*, European Patent Office, Munich & PCT/DE01/02893, US Patent Application Publication, **2002**.
- [92] J. Mayer, R. Layfield, *Essays in Biochemistry. The Ubiquitin-Proteasome System*, Vol. 41, Portland Press, Portland, **2005**.
- [93] P. Xu, J. Peng, *Analytical Chemistry*, 80(9), **2008**, 3438.
- [94] J. Peng, D. Schwartz, J.E. Elias, C.C. Thoreen, D. Cheng, G. Marsischky, J. Roelofs, D. Finley, S.P. Gygi, *Nature Biotechnology*, 21, **2003**, 921.
- [95] K.H. Huang, F.C. Chou, C.P. Yang, *Jap. J. Appl. Phys.*, 46(8A), **2007**, 5238.
- [96] D.W. Schubert, T. Dunkel, *Mat. Res. Innovat.*, 7, **2003**, 314.
- [97] J.E Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook. Polymers and Complex Materials*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [98] Riss, *EL-X Präzisionsellipsometer Handbuch*, Dr. Riss Ellipsometerbau GmbH.
- [99] S. Franzka, *unveröffentlichte Daten*, Universität Duisburg-Essen, AK für Physikalische Chemie, **2007**.

- [100] A. Sperschneider, F. Schacher, M. Gawenda, L. Tsarkova, A. H. E. Müller, M. Ulbricht, G. Krausch, J. Köhler, *Small*, 3(6), **2007**, 1056.
- [101] C. Fänger, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Technische Chemie 2, Essen, **2005**.
- [102] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1990**.
- [103] A. Ladenburger, A. Reiser, J. Konle, M. Feneberg, R. Sauer, F. Yan, W.A. Goedel, *J. Appl. Phys.*, 101, **2007**, 34302.
- [104] F. Thomsen, *Coating*, 6, **2008**, 18.
- [105] C. Geismann, F. Tomicki, M. Ulbricht, *Separ. Sci. Technol.*, **2009**.
- [106] Friebe, M. Ulbricht, *Macromolecules*, 42, **2009**, 1838.
- [107] C.E. McNamee, M. Jaumann, M. Miller, A. Ding, S. Hemeltjen, S. Ebert, W. Baumann, W.A. Goedel, *Langmuir*, 21, **2005**, 10475.
- [108] E. Emmrich, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, AK Anorganische Chemie, Essen, **2004**.

Anhang Tei 1: Geräteliste

Geräteliste

Gerät

Firma

Durchströmungsporometer

Porous Materials, Inc. (PMI)

Trockenschrank U40

Memmert GmbH & Co. KG, Schwabach

UV-Belichtung Gerät: UVAPrint

Dr. Hönle AG, Gräfelfing

Kontaktwinkelmessgerät OCA 15+ mit
video-gestützter Tropfenkonturanalyse

DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt

Zum Vergolden verwendete

Emitech Ltd., Ashford/Großbritannien

Bedampfungsanlage: Automatic coater K550

Bohrmaschine AEG 420 W

AEG

Präzisionsellipsometer EL X-02C

Dr. Riss Ellipsometerbau GmbH

Lichtmikroskop

REM

Environmental Scanninc Microscope Esem

Quanta

Quanta 400 FEG

AFM

Digital Rasterelektronenmikroskop DSM
962

DSM

Rechnergesteuertes Rasterelektronenmikro-
skop LEO S420

LEO

Magnetrührstäbchen, Mini MR Standard

IKAMAG, IKA Werke GmbH & Co. KG,
Staufen

IR Gerät

Biorad FTS 135 Spektrometer

Gamma-Counter Automatic Gamma Counter
1480 Wizard TM3

Wallac, Finnland

Magnetrührgerät Mini MR Standard IKA-
MAG

IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen

Anhang Teil 2: Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Chemikalien	
BVT	Poly(butadien)-block-poly-(vinylpyridin)-block-poly(<i>tert</i> -butylmetacrylat)
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
DMIAAm	Dimethylmaleinimidethylacrylamid
MMA	Methyl-methacrylat
DMAEMA	di-Methylaminoethylmethacrylat
HEMA	Hydroxyethyl-methacrylat
SBS	Poly(styrol)-block-poly(butadien)-block-poly(styrol)
SVT	Poly(styrol)-block-poly(vinylpyridin)-block-poly(<i>tert</i> -butylmetacrylat)
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
P(TBMA)	Poly(<i>tert</i> -butylmetacrylat)
PS	Polystyrol
DMF	Dimethylformamid
PMMA	Poly(methyl-methacrylat)
TMPTMA	Trimethylolpropantrimethacrylat
NIPAAm	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
PET	Polyethylenterephthalat
PNIPAAm	Poly- <i>N</i> -isopropylacrylamid
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
Methoden	
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
NMRP	Nitroxid mediated radical polymerization
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process-Methode
LCST	Lower Critical Solution Temperature
ESEM	Environmental scanning electron microscopy
REM	Rasterelektronenmikroskopie
AFM	Atomic-Force-Microscopy
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Uncoccupied Molecular Orbital
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie

Anhang Tei 3: Chemikalienliste

Chemikalienliste

Chemikalie	Hersteller
Chloroform p.a.	AppliChem
Ethanol p.a.	VWRInternational
FITC-Dextran 4 kDa	Fluka
FITC-Dextran 70 kDa	Fluka
Dextran 10	Pharma
Dextran 15	Serva
Dextran 40	Serva
Dextran 70	Serva
Dextran 100	Serva
1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen („Galwick“)	Porous Materials, Inc.
Cyclohexanon p.a.	Fluka
Natriumazid 99,5%	Sigma
Citronensäure wasserfrei	Fluka
Kaliumdihydrogenphosphat	Fluka
di-Natriumhydrogenphosphat, wasserfrei	Fluka
Glycin	Aldrich
Natronlauge 1 N	Waldeck
Galatine gemahlen, weiß	RUF
Salzsäure c=1N	Waldeck
Salzsäure c=0.1N	Waldeck
Lucirin TPO	BASF
Thioxanthon puriss., ≥98.5%	Fluka

Membrankendaten aus den Datenblättern des Herstellers

Den Datenblättern der Poly(ethylenterephthalat) Membranen mit der Bezeichnung: Oxyphen-RoTrac® - Kapillarporen-Membran lassen sich die folgenden Kenndaten entnehmen:

Tabelle 8-1: Informationen über die Membranen aus dem Herstellerdatenblatt

Bezeichnung der Membran	Nomineller Porendurchmesser [nm]	Membrandicke [µm]	Porosität der Membran [%]
	30	8	5
Oxyphen-RoTrac® - Kapillarporen-Membran	80	8	7.8
	400	23	12.6

Publikationen, Konferenzen und Posterbeiträge

Fachzeitschriften

M. Gawenda, A. Sperschneider, F. Schacher, G. Krausch, A. Müller, M. Ulbricht, *Desalination*, 200, **2006**, 29.

A. Sperschneider, F. Schacher, M. Gawenda, L. Tsarkova, A. H. E. Müller, M. Ulbricht, G. Krausch, J. Köhler, *Small*, 3, **2007**, 1056.

Konferenzbeiträge

2006 Juni 24 – Juli 1 Summerschool at International University Bremen
Complex Materials: Cooperative Projects of the Natural, Engineering and Biosciences; Volkswagenstiftung; *Toward nanoporous composite membranes with tailored block copolymers as selective layer*

2008 September 18 – 19 TU Network Young Membranes 10 NYM, Berlin,
Preparation of composite membranes based on multisensitive polymer hydrogel films as selective layer

Posterbeiträge

2005 September 11-14 GDCh-Jahrestagung 2005, Düsseldorf, Marcel Gawenda, Enrico Florian, Michele Modesti, Mathias Ulbricht; PAN membranes with polyurethane as selective layer for non-aqueous nanofiltration

2006 September 24-26 Euromembrane 2006, Giardini Naxos, Italien, Marcel Gawenda, Alexandra Sperschneider, Felix Schacher, Georg Krausch, Axel Müller, Mathias Ulbricht; *Nanoporous Membranes based on ABC Terpolymers*

2007 Juni 4 – 6 GKSS Geesthacht; Marie Curie Workshop „New Materials for membranes“ Marcel Gawenda, Alexandra Sperschneider, Felix Schacher, Georg Krausch, Axel Müller, Mathias Ulbricht; *Towards “nanoporous” composite membranes based on block copolymer films as selective layer*

Anhang Teil 5: Weiteres

Lebenslauf

<i>Name:</i>	<i>Marcel Gawenda</i>
<i>Geboren am:</i>	<i>02.11.1974</i>
<i>Geburtsort:</i>	<i>Bottrop</i>
<i>Nationalität:</i>	<i>Deutsch</i>
<i>Familienstatus:</i>	<i>Verheiratet</i>
<i>Seit 01.01.2009</i>	<i>Diplomchemiker bei der UHDE –GmbH, Dortmund, Bereich FuE, Technikum Ennigerloh</i>
<i>Seit 22.07.2005</i>	<i>Promotion am Institut für Technische Chemie 2 der Universität Duisburg – Essen Arbeitskreis Prof. Dr. Mathias Ulbricht <u>Thema:</u> „Präparation von Kompositmembranen mit schaltbaren Blockcopolymeren als selektive Schicht“ finanziert durch die Volkswagenstiftung</i>
<i>30.06.2005</i>	<i>Diplom der Chemie</i>
<i>06.12.2004 - 30.06.2005</i>	<i>Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie 2 der Universität Duisburg - Essen Betreuender Professor: Prof. Dr. M. Ulbricht. <u>Thema:</u> „Polyacrylnitril – Membranen mit Polyurethan als selektive Schicht für nicht wässrige Nanofiltration“</i>
<i>19.02.2001</i>	<i>Vordiplom Chemie an der Universität Essen</i>
<i>12.10.1998-30.06.2005</i>	<i>Studium der Chemie an der Universität Duisburg - Essen</i>
<i>01.08.1995-16.06.1998</i>	<i>Ausbildung zum Chemielaboranten an der MC-Bauchemie, Bottrop</i>
<i>04.07.1994-30.09.1995</i>	<i>Zivildienst im Marienhospital, Bottrop</i>
<i>06.06.1994</i>	<i>Abitur</i>
<i>1984-1994</i>	<i>Josef-Albers-Gymnasium, Bottrop</i>
<i>Weitere Aktivitäten</i>	
<i>19.10.2005 – heute</i>	<i>Gründungsmitglied des Jungchemikerforums der GDCh, Ortsverband Essen – Duisburg, Sprechertätigkeit und administratives Mitglied</i>
<i>05.2000 – 06.2003</i>	<i>Studentische Hilfskraft im Fraunhofer Institut für Umwelt, Sicherheit und Energietechnik „UMSICHT“ in Oberhausen</i>
<i>10.2000 – 12.2003</i>	<i>Studentische Hilfskraft an der Universität Duisburg – Essen</i>
<i>08.1998 – 03.1999</i>	<i>Werksmeister bei der der Secaklean GmbH, Gelsenkirchen</i>

